This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

520

ARTES SCIENTIA VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN

Chemical Library
QD
75
.L963
1904

Chemisch-technische

Untersuchungsmethoden.

Mit Benutzung der früheren

von Dr. Friedrich Böckmann bearbeiteten Auflagen,

und unter Mitwirkung von

E. Adam, F. Barnstein, Th. Beckert, O. Böttcher, C. Counelor, K. Dieterich, K. Dümmler, A. Ebertz, C. v. Eckenbrecher, F. Fischer, F. Frank, H. Freudenberg, E. Gildemeister, R. Gnehm, O. Guttmann, E. Haselhoff, W. Herzberg, D. Holde, W. Jettel, H. Köhler, Ph. Kreiling, K. B. Lehmann, J. Lewkowitsch, C. J. Lintner, E. O. v. Lippmann, E. Marckwald, J. Messner, J. Pässler, O. Pfeiffer, O. Pufahl, H. Rasch, O. Schluttig, C. Schoch, G. Schüle, L. Tietjens, K. Windisch, L. W. Winkler

herausgegeben von

Dr. Georg Lunge,

Professor der technischen Chemie am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich.

Erster Band.

Mit 180 in den Text gedruckten Abbildungen.

Fünfte, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1904.

Alle Rechte, insbesondere das der
Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Universitäts-Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke), Berlin N.

Vorwort zur fünften Auflage.

In verhältnismäßig kurzer Zeit ist die erste von dem Unterzeichneten besorgte Auflage der „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden“ erschöpft worden. Wie aus dem Vorwort zu jener Auflage ersichtlich, waren weitaus die meisten Abschnitte derselben von den betreffenden Verfassern für dieses Werk zum ersten Male bearbeitet worden. Auch dieses Mal mußten einige Änderungen in den Personen der Bearbeiter eintreten, teils infolge von Todesfällen, teils wegen Rücktrittes einzelner Verfasser, die sich einer Neubearbeitung ihrer Beiträge aus diesem oder jenem Grunde nicht unterziehen konnten. Für diese Lücken ist, wie das unten folgende Verzeichnis und das Buch selber ausweisen wird, durchaus vollwertiger Ersatz geschaffen worden, meist in der Art, daß die neu eintretenden Herren Verfasser den von ihnen übernommenen Gegenstand von vornherein ganz selbständig neu bearbeitet haben, wie es sich z. B. in diesem Bande bei den Abschnitten: Tonanalyse, Wasser und Luft zeigt. Aber auch diejenigen Verfasser, welche schon früher mitgewirkt hatten, haben ihre Beiträge für die vorliegende Auflage überall da, wo es angezeigt war, einer gründlichen Überarbeitung unterzogen, sodaß ein großer Teil des Buches jetzt in ganz anderer und natürlich erheblich verbesserter Gestalt erscheint. Trotzdem hierbei vieles Veraltete und Entbehrliche ausgefallen ist, so war doch infolge der stark anwachsenden Literatur eine mäßige Erweiterung des Umfanges nicht zu vermeiden.

138215

Die Anordnung der einzelnen Kapitel des Werkes ist mit wenigen Ausnahmen dieselbe wie früher geblieben, obwohl man dagegen einwenden könnte, daß dafür kein strenges Prinzip durchgeführt sei. Ein solches für die Behandlung technisch-chemischer Gegenstände in derselben wissenschaftlichen und logischen Weise wie bei Gegenständen der reinen Wissenschaft festzuhalten, ist gar nicht möglich; man muß doch auf Schritt und Tritt den Bedürfnissen des im praktischen Leben stehenden Chemikers Rechnung tragen und kann nur, wie es hier versucht ist, die einzelnen Industrien in zusammenhängender Weise behandeln, wobei im großen und ganzen ein Fortschreiten von den anorganischen zu den organischen Industrien eingehalten worden ist, welches aber auch nicht konsequent durchgeführt werden konnte, weil eben verschiedene, in der Praxis zusammengehörige Gebiete nach beiden Seiten hin übergreifen. Die Hauptsache ist doch, daß der Leser sich schnell darüber orientieren kann, wo er das von ihm Gesuchte findet, und dies wird ihm an der Hand des ausführlichen Inhaltsverzeichnisses, sowie der am Schlusse des Werkes zu findenden alphabetischen Register gewiß sehr leicht fallen.

Die Anordnung des Stoffes innerhalb der einzelnen Kapitel ist, wo es angeht, der Art, daß bei den verschiedenen Industriezweigen zuerst die Rohstoffe, dann die Zwischenprodukte und die Betriebskontrolle und schließlich die Endprodukte behandelt werden. Die häufiger vorkommenden Operationen und Apparate werden im allgemeinen Teile beschrieben.

Die Bearbeiter aller Teile des Werkes sind mit ihrem Gegenstand als Spezialisten gründlich vertraut; eine nicht unerhebliche Anzahl derselben kann den Rang einer Autorität in ihrem Fache beanspruchen. Umsomehr können die Herren Verfasser, jeder für seine Monographie, direkte Anerkennung fordern und andererseits die Verantwortung dafür selbst übernehmen. Um dies unmittelbar zum Ausdruck zu bringen, sind die Herren Mitarbeiter nicht nur im allgemeinen angeführt, sondern sowohl im Inhaltsverzeichnis wie im Text als Verfasser

angegeben. Im übrigen ist den Herren Mitarbeitern volle Freiheit gelassen und die redaktionelle Tätigkeit im wesentlichen auf das Äußerliche und die erforderliche Ausgleichung in Bezug auf den Stoff beschränkt worden. Dadurch kann es freilich vorkommen, daß in Bezug auf die empfohlenen Methoden hie und da Wiederholungen oder auch Widersprüche zwischen den Bearbeitern verschiedener Abschnitte entstehen. Dies war aber nicht zu vermeiden und ist in wichtigeren Fällen durch redaktionelle Verweisungen so gut wie möglich abgestellt.

Eine besondere Bemerkung muß noch über die Behandlung der in diesem Werke vorkommenden Tabellen gemacht werden. Man wird diese mit wenigen Ausnahmen zweimal vorfinden, einmal im Text, um sie für alle Fälle zu besitzen, ein anderes Mal in einem besonderen Anhange, auf einseitig bedrucktem Papier, sodaß man sie nach Belieben aufziehen lassen und im Laboratorium benutzen kann, ohne das Buch selbst am Arbeitstische aufschlagen zu müssen.

Mit Ausnahme der Fälle, wo in der Technik mit bestimmten, empirischen Faktoren gerechnet wird, sind die Atomgewichte der Internationalen Atomgewichtskommission auf der Grundlage $O = 16$ verwendet worden. Die sonstigen Konstanten sind in der Regel aus F. W. Küsters Logarithmischen Rechentafeln entnommen.

Dem hiermit dem Publikum übergebenen ersten Bande werden die übrigen folgen, sobald der Druck beendigt werden kann; der zweite Band ist schon im Satze begriffen.

Zürich, Mai 1904.

G. Lunge.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Vorwort III
Inhalts-Verzeichnis VII
Verzeichnis der Mitarbeiter XXV

Allgemeiner Teil.
Von Prof. Dr. G. Lunge.

Einleitung 1
Geschichtliches über technisch-chemische Analyse 3. Ziele der technisch-chemischen Analyse 5. Einteilung der chemisch-technischen Untersuchungsmethoden 6.

Allgemeine Operationen 8
I. **Die Probenahme** 8
Durchschnittsproben 8.
A. Grobstückige Materialien 10
Mechanische Probenzieher 11. Verteilung auf Flaschen 13.
B. Rohmaterialien im Zustande von Pulver, Grus u. s. w. . . 14
C. Chemische Produkte im pulverförmigen Zustande . . . 14
Probestecher 15.
D. Flüssigkeiten 17
E. Gase 19
Sammeln, Auswechseln und Aufbewahren der Proben 19.
II. **Allgemeine Operationen im Laboratorium** 20
A. Zerkleinern der Substanz 20
B. Abwägen 22
Handwagen 22. Vereinfachungen der Tara 24. Hases Schnellwage 25. Kunstgriffe beim Wägen 25.
C. Auflösen, Aufschließen, Abdampfen 26
Verhüten des Spritzens beim Aufschließen 26. Abdampftrichter 27. Andere Kunstgriffe 27.
D. Fällen, Auswaschen und Filtrieren von Niederschlägen 28
Absitzenlassen 28. Reagentien von bestimmter Stärke 28. Auswaschen 29. Abpipettieren von klarer Lösung 29. Filtrieren 30. Gooch-Tiegel 31. Heiß-Filtrieren 32. Zentrifugieren von Niederschlägen 32.
E. Trocknen und Glühen 33
Wägen auf getrocknetem Filter 33. Glühen 34.

Seite

F. Erhitzungsvorrichtungen 35
Gasbrenner 35. Andere Erhitzungsvorrichtungen 39.

G. Maßanalyse 39
Allgemeines 39. Notwendigkeit einer Kontrolle 40. Amtliche Eichung 41. Einheit für Eichungen; wahres Liter 41. Mohrsches Liter 42. Kalibrierung mit Wasser oder Quecksilber 43. Normaltemperatur 43. Korrektionen bei der Eichung 44. Tabellen der Normal-Eichungs-Kommission 45. Vorschriften derselben 47. Art des Ablaufes 47. Fehlergrenzen 48. Kalibrierung durch Chemiker 50. Ostwaldsche Pipette 51. Meßinstrumente für Gase 53. Meniskuskorrektion 53. Röhren mit Millimeter-Teilung 54. Korrektion für Temperaturabweichungen 54.

Instrumente für Maßanalyse 55. Büretten 55. Schwimmer 57. Visierblende 59. Reinigung der Gefäße, Benetzung 60. Bürettenhalter 60. Füllvorrichtungen 62. Überlaufvorrichtung 63. Pipetten 63. Qualität des Glases für Maßanalyse 65.

Indikatoren für Acidimetrie und Alkalimetrie 65. Einteilung der Indikatoren 66. Empfindlichkeit 68. Theorie der Indikatoren 70. 1. Methylorange 72. 2. Lackmus 80. 3. Phenolphtalein 84. Tabelle über Basizität der Säuren mit den verschiedenen Indikatoren 89. Andere Indikatoren 90. Reagenspapiere 93.

Normallösungen 95. Allgemeines 95. Ursubstanzen: für Alkalimetrie und Acidimetrie. Soda 98. Natriumoxalat 101. Herstellung der Normalsalzsäure 102. Andere Ursubstanzen 104. Gewichtsanalytische Einstellung 105. Oxalsäure 106. Kaliumtetroxalat 107. Kaliumbijodat 108. Weinstein, Kaliumdichromat 109. Stärke der Normalsäuren 109. Wert von Normalsäuren 110. Normaloxalsäure 110. Normallaugen 111. Normalnatronlauge 112. Kalilauge 115. Barytlösung 115. Wert von alkalischen Normallösungen 116. Chamäleonlösung 116. Herstellung einer Normalchamäleonlösung 120. Urprüfung durch die Oxalsäuremethode 120, durch Oxalate 122, durch die Eisenmethode 122, durch Eisenammoniumsulfat 126, durch Wasserstoffsuperoxyd 127. Gasvolumetrische oder Nitrometermethode 127. Anwendungen 130. Jodometrie 131. Jodlösung 131. Natriumthiosulfatlösung 136. Einstellung mit reinem Jod 137. Andere Methoden 138. Arsenlösung 140. Silberlösung und Rhodanlösung 141.

Allgemeine Bemerkungen über Maßanalyse 142.

H. Gasvolumetrie 144
Das Azotometer 144. Dietrichs Tabellen 148.
Das Nitrometer 150. Handhabung für Nitrose 152. Für andere Fälle 154. Nitrometer für Salpeter 154. Schüttelgefäß 156. Anhängefläschchen 156. Reduktion der Gasvolumina 157. Anwendungen 157.

Seite

Das Gasvolumeter 158. Einstellung 160. Handhabung 162. Klammern 163. Besondere Formen 163. Reaktions- oder Schüttelgefäß 164. Einteilung zur direkten Angabe von Prozenten 166. Gebrauch von bestimmten Gewichtsmengen zur direkten Angabe von Prozenten 167. Ähnliche Apparate 169.

Kohlensäure-Bestimmungsapparate 170. Apparat von Lunge und Marchlewski 171.

Universal-Gasvolumeter 175.

Allgemeine Bemerkungen über Gasmeßapparate 177.

I. Aräometrie 177

Allgemeines 177. Densimeter von Fleischer 178. Aräometer von Twaddell 179, von Baumé 179, nach Gerlach 179, rationelles 180, von Cartier 181, von Beck 182, für leichte Flüssigkeiten 182.

Vergleichung verschiedener Aräometer für schwere Flüssigkeiten 182, für leichte Flüssigkeiten 183. Differentialaräometer 184. Volumenometer 184. Arão-Pyknometer 184. Spezielle Aräometer 184. Bestimmungen des Kongresses in Paris über Aräometer 185.

K. Zug- und Druckmessung (Manometer und Anemometer) . . 186

Einfaches Manometer 186. Péclets 187. Differential-Manometer von Seger 188, von Königs 189. Gasmesser von Langen-Lux 190. Berechnung der Geschwindigkeit des Gasstromes 191. Anemometer von Péclet 191, von Fletcher-Lunge 192. Tabellen zur Reduktion der Ablesungen am Äther-Anemometer auf Zuggeschwindigkeiten 193.

L. Wärmemessung 194

Thermometer 194. Hilfskörper 195. Pyrometer 196, nach Prinzip des Quecksilberthermometers 196. Metallpyrometer 196. Thalpotasimeter 196. Luftpyrometer 197. Metalllegierungen 197. Tonkörper 197. Seger-Kegel 198. Optische Pyrometer von Le Chatelier, Hempel, Wanner 199. Thermophon von Warren und Wipper 199, von Wiborgh 200. Pyrometer von Bradbury 200. Kalorimetrische Pyrometer von Fischer und Weinhold 200, von Siemens Brothers 201. Elektrisches Widerstandspyrometer von Siemens 201. Andere Widerstandspyrometer 200. Thermoelektrisches Pyrometer von Le Chatelier, Heraeus und Keiser & Schmidt 202, nach O. Pfeiffer 207.

M. Berechnung der Analysen 207

Rechentafeln 207. Dezimalstellen 207. Atomgewichte 208.

Spezieller Teil.

Technische Gasanalyse. Von Prof. Dr. Ferd. Fischer.

Durchschnittsproben, Einzelanalysen 213. Oberflächliche Beurteilung von Feuerungsgasen durch nicht-chemische Methoden 214. Entnahme dar Gasproben 215.

Seite

Apparate zur Untersuchung der Gase 216. Gasbürette von Cl. Winkler 217, von Bunte 218. Apparat von Orsat-Fischer 221, von Orsat-Lunge 224. Apparate von Hempel 227, von F. Fischer zur Untersuchung von Generatorgas, Mischgas oder Wassergas 233.

Bestimmung des Heizwertes von Gasen 239. Gaskalorimeter von Junkers 239, von F. Fischer 240.

Ermittelung der Wärmeverluste durch Rauchgase 242. Bestimmung des Gesamtschwefels in Heizgasen 243.

Brennstoffuntersuchung. Von Prof. Dr. Ferd. Fischer.

Untersuchung von Holz und Torf 244, von Kohlen 244. Probenahme 244. Bestimmung von Wasser 245, von Asche 245. Verkokungsprobe 247. Bestimmung von Schwefel 248, von Arsen, Phosphor, Stickstoff 249.

Elementaranalyse 250. Formel von Dulong 252. Kalorimeter von Ferd. Fischer 253. Bombe von Berthelot, Mahler, Hempel 257, von Kröcker 259. Apparat von Parr 260.

Fabrikation der schwefligen Säure, Salpetersäure und Schwefelsäure. Von Prof. Dr. G. Lunge.

Darstellung der schwefligen Säure 265

Rohmaterialien.

I. Schwefel (Rohschwefel) 265. Handelssorten des sizilianischen Schwefels 265. Feinheitsgrad 266. Sulfurimeter von Chancel 266. Bestimmung von Asche 267, von Feuchtigkeit 267, von bituminösen Stoffen, Arsen, Selen 268. Direkte Bestimmung des Schwefels durch seine Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff nach Macagno und Pfeiffer 269.

II. Gasschwefel 271. Bestimmung des gewinnbaren Schwefels nach Zulkowsky 271.

III. Schwefelkies 273. Feuchtigkeit 273. Schwefel 273. Pulverisieren 273. Nasse Aufschließung 274. Entfernung des Eisens 274. Fällung des Baryumsulfats 275. Trockene Aufschließungsmethoden 276. Bestimmung des nutzbaren Schwefels 278. Fällung als Strontiumsulfat 278. Maßanalytische Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure 278. Titrierung mit Benzidin 280.

Arsen 282. Kupfer 286. Blei 287. Zink 288. Kohlensaure Erden 288. Kohlenstoff 288. Unterscheidung von Schwefelkies und Magnetkies 289.

IV. Zinkblende 289. Gesamtschwefel 289. Zink 290. Blei 292. Kalk und Magnesia, Arsen, Kohlensäure 292. Fluor 293. Verwertbarer Schwefel 293.

Betriebskontrolle 294

I. Röstrückstand (Abbrände) von Rohschwefel 294, von Gasschwefel 294, von Schwefelkies 294 (Schwefel 294,

Seite

Methode von Böckmann 295, von Watson-Lunge 295, in Frankreich 296, Kupfer 297, Eisen 298), von Zinkblende 298.

II. Untersuchung der Röstgase 298. Bestimmung des Schwefeldioxyds nach Reich 299. Bestimmung der Gesamtsäure nach Lunge 302. Untersuchung durch das spezifische Gewicht 303.

III. Endprodukte 304. Lösungen von schwefliger Säure 304. Flüssiges Schwefeldioxyd 305. Sulfite 305. Laugen für die Fabrikation von Sulfitzellulose 306.

Salpetersäurefabrikation 306

Chilisalpeter 306. Qualitative Untersuchung 306. Technische Salpeterprobe 307. Vollständige Analyse mit Ausnahme der Nitrat- und Perchlorat-Bestimmung 308. Feuchtigkeit, Unlösliches, Chlor, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia, Natron 308. Kali 309. Nitratbestimmung 309. Aufzählung der Methoden 309. Methode von Ulsch 311. Nitrometrische Methode von Lunge 316. Methode von Schlösing-Grandeau-Wagner 318. Chromat- und Quarz-Glühmethode 319. Bestimmung des Perchlorats 320, des Natriumchlorats 322.

Betriebskontrolle. Bisulfat 323

Salpetersäure 324. Eigenschaften 324. Spezifische Gewichte 324. Einfluß der Untersalpetersäure 324. Tabelle der spezifischen Gewichte 326. Temperaturkorrektion 328. Bestimmung der Untersalpetersäure 329, der Gesamtsäure 330. Prüfung auf festen Rückstand 330, auf Schwefelsäure, Chlor, schwere Metalle und Erden, Jod 331.

Anhang. Untersuchung von Misch- und Abfallsäuren (Gemengen von Schwefelsäure, Salpetersäure etc.) 332

Bestimmung von Schwefelsäure 333, von niederen Stickstoffsäuren 333, Salpetersäure 334, Salpetersäure + Salpetrigsäure 334.

Schwefelsäurefabrikation 334

Ausgangsmaterialien 334

Betriebskontrolle 334

Untersuchung der Gase 334, Eintrittsgase 335, Kammergase 335, Austrittsgase 335 (Bestimmung des Sauerstoffs 335, Untersuchung auf Säuren 337, Stickoxyd 339, Stickoxydul 340, Formel zur Berechnung der Verluste an Schwefel 341).

Untersuchung der Betriebssäuren. Ermittelung des nitrosen Zustandes der Tropfsäuren 342, der Säureausbeute 343. Prüfung der Gloversäure 343. Bestimmung der salpetrigen Säure in der Nitrose vom Gay-Lussacturm 344, Tabelle dafür 345. Gesamtgehalt an Stickstoffsäuren 346.

Endprodukt: Schwefelsäure 347. Eigenschaften 347. Spezifisches Gewicht 348. Tafel zur Bestimmung der Dichte von Schwefelsäuren aus dem Prozentgehalt 350. Tafel zur Umwand-

Seite

lung der Dichte in Baumégrade der rationellen Skala 352. Spezifische Gewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge, Isler und Naef 354. Andere Tabellen 358. Temperatur-Korrektion 358. Einfluß der Verunreinigungen auf das spezifische Gewicht von Schwefelsäuren 361. Schmelzpunkte von Schwefelsäure 362. Siedpunkte 363.

Qualitative Prüfung der Schwefelsäure auf Verunreinigungen 363. Prüfung auf Stickstoffsäuren 364, auf anderes 366. Nachweisung und annähernde Bestimmung von Arsen 367. A. Probe von Marsh-Berzelius 368. Apparat und Verfahren der englischen Kommission 368. Apparat für Betriebskontrolle 371, Amtlicher Apparat von Thorpe mit Elektrolyse 372. Andere Apparate 375. Einfluß des Selens 376. B. Probe von Reinsch 377. C. Probe von Gutzeit 377. D. Probe von Bettendorf 379. Andere Methoden 379.

Quantitative Bestimmung der Schwefelsäure und ihrer Verunreinigungen 380. Freie Schwefelsäure 380. Schweflige Säure 380. Salpetrige Säure, Bestimmung auf kolorimetrischem Wege 380. Kolorimetrische Bestimmung der Salpetersäure 382. Bestimmung von Blei 383, von Eisen 384. Reduktion des Eisens zu Oxydul 384. Bestimmung des Eisens auf kolorimetrischem Wege 385. Bestimmung der Salzsäure 387, des Arsens 388.

Rauchende Schwefelsäure (Anhydrid, Oleum) 389. Eigenschaften 389. Schmelzpunkte 389. Siedpunkte 390. Spezifische Gewichte 390. Verunreinigungen 391. Quantitative Analyse 391. Probenahme 391. Abwägung 392. Winklersche Hahnröhre 394. Kugelhahnpipette von Lunge und Rey 395. Einfluß der schwefligen Säure 395, der fixen Verunreinigungen 397. Freiberger Verfahren 397. Ausrechnung der Resultate 398. Hilfstabellen von Knietsch und Grünhut 398. Methode von Setlik 399, von Rabe 401.

Sulfat- und Salzsäure-Fabrikation. Von Prof. Dr. G. Lunge 402

A. Salzsolen und Salinenbetrieb 402

Prüfung durch spez. Gewicht 402. Analyse der Salzsolen und Mutterlaugen 403. Bestimmung von Chlor, Schwefelsäure, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia 403, von doppeltkohlensauren Salzen, von Eisenoxydul, Kalk und Magnesia 404.

B. Kochsalz (Steinsalz) 404

Verunreinigungen 404

I. Gewöhnliches Salz 405. Durchschnittsprobe 405. Qualitative Untersuchung 405. Quantitative Analyse 405. Bestimmung von Wasser: a) Feuchtigkeit 406, b) chemisch gebundenes 407. Gesamtchlor 407. Schwefelsäure 407. Unlösliches in Wasser, Kalk

Seite

und Magnesia 409. Berechnung 408. Direkte Bestimmung des Chlormagnesiums 408.

II. Denaturiertes Salz 409

III. Reines Chlornatrium für analytische Zwecke 410

C. Schwefelsäure 410

D. Sulfat 410

Freie Säure 411. Chlornatrium 411. Eisen 411. Unlösliches 411. Kalk 411. Magnesia 412. Angriff der Platintiegel 413. Indirekte Analyse zur Trennung von Kalk und Magnesia 414, Tonerde 414, Schwefelsaures Natron 414, Gesamtnatron 415.

E. Salzsäure 415

Betriebskontrolle 415. Unkondensiertes Säuregas 415. Untersuchung der Austrittsgase in England 416. Prüfung der Gase beim Hargreaves-Verfahren 417.

Eigenschaften der Salzsäure 418. Temperaturkorrektion der spez. Gewichte 418. Tabelle der Volumgewichte von Salzsäuren 419. Nachweis der Verunreinigungen: Rückstand 420, Schwefelsäure 420, Arsen 421, Eisen 423, Schweflige Säure 423, Chlor 424, Selen 424. Bestimmung des Chlorwasserstoffs 424.

Fabrikation der Soda. Von Prof. Dr. G. Lunge 426

I. **Sodafabrikation nach Leblanc** 426

A. Rohstoffe 426

1. Sulfat, Begutachtung nach äußerem Ansehen 426. 2. Calciumkarbonat 427. 3. Reduktionskohle 427, Koksrückstand 427, Asche 428, Schwefel 428, Stickstoff 429.

B. Betriebskontrolle 429

1. Rohsodaschmelze 429. Beurteilung nach äußerem Ansehen 429. Bestimmung von freiem Kalk 430. Gesamtkalk 431. Alkalimetrischer Gesamtgehalt 432. Ätznatron 432. Schwefelnatrium 432. Chlornatrium 432. Schwefelsaures Natron 433. Karbonisiertes Muster 433. 2. Rohsodalauge 433. Trockensubstanz 433. Chemische Analyse 434. Ferrocyannatrium 434. Verschiedenes 436. 3. Karbonisierte Laugen 436. Bikarbonat-Kohlensäure 436. 4. Sodamutterlaugen 437. Sulfid-Schwefel 437. Sulfid, Sulfit, Sulfat und Thiosulfat neben einander 438. 5. Auslaugerückstand 442. Äußeres Ansehen. A. Unoxydierter Sodarückstand 443, Nutzbares Natron 443, Gesamt-Natron 443, Gesamt-Schwefel 444, Oxydierbarer Schwefel 444; B. Schwefelregenerationsverfahren von Chance-Claus 444, Sulfid-Schwefel 444, Verschiedenes 445, Gase 446.

II. **Ammoniaksodafabrikation** 447

A. Rohstoffe 447

B. Betriebskontrolle 447

Seite

III. **Fabrikation der kaustischen Soda** 448
A. Kaustische Rohlauge 448
B. Ausgesoggte Salze 448
C. Bodensatz 449
D. Kalkschlamm 449
IV. **Elektrolytische Alkalilaugen** 450
V. **Schmelzsoda der Zellstofffabriken** 450
VI. **Die Handelsprodukte der Sodafabrikation** 454
A. Kalzinierte Soda 454. Spez. Gewichte der Lösungen von kohlensaurem Natron bei 15° 455, bei 30° 456. Temperaturkorrektion 456. Bestimmung des Titers der Soda 457. Vergleichung der Grädigkeiten 460. Gewöhnliche Prüfungen der Soda 461. Dichte 461. Klarheit der Lösung 462. Feinheitsgrad der Mahlung 463. Kochsalz 463. Sulfat 464. Vollständige Analyse der Soda 464. Eigenschaften der Sekundasoda 467. Prüfung der chemisch-reinen Soda 469.
B. Krystallsoda 471
C. Kaustische Soda (Ätznatron) 472. Gehalt der Lösungen nach dem spez. Gewicht 472. Probenahme 472. Analyse 474. Kaustisches Sodasalz 475.
D. Bikarbonat 475. Eigenschaften 475, qualitative Prüfung 476, quantitative Analyse 477. Titration mit Phenolphtalein und Methylorange 477. Direkte Bestimmung der Bikarbonatkohlensäure 478.
Anhang. Untersuchung der flüssigen Kohlensäure des Handels 480.

Die Industrie des Chlors. Von Prof. Dr. G. Lunge 484
A. Ausgangsmaterialien 484
I. Braunstein 484. Feuchtigkeit 484. Aktiver Sauerstoff 485. Frühere Methoden 485. Eisenvitriolmethode 486. Gasvolumetrische Bestimmung durch Wasserstoffsuperoxyd 486. Titriermethode 488. Kohlensäure 489. Bestimmung der zur Zersetzung nötigen Salzsäure 489.
II. Kalkstein 490
III. Kalk 491, a) gebrannter 491, b) gelöschter 492. Gehaltstabelle für Kalkmilch 492.
B. Betriebskontrolle 492
I. Darstellung von Chlor mittels natürlichen Braunsteins 492
II. Weldon-Verfahren 493. Bestimmung des MnO_2 493. Gesamt-Mangangehalt 494. Bestimmung der Basis 494.
III. Deacon-Verfahren 495. Gase aus den Sulfatpfannen 495, aus den Zersetzern 495. Verhältnis von freiem Chlor zu HCl 495. Kohlensäure im Chlorgas 499. Elektrolytisches Chlor 502. Wasserdampf in Deacon-Gasen 502.

Seite

IV. Chlorkalkfabrikation 502. Prüfung der Kammerluft auf Chlorgehalt 502.

V. Fabrikation von chlorsaurem Kali 504. Bestimmung des Chlorats 505. Freies und Hypochlorit-Chlor 505.

C. Endprodukte 506

I. Chlorkalk 506. Probenahme 506. Bezeichnung der Grädigkeit 506. Tabelle zur Vergleichung der Grade 507. Spez. Gew. von Chlorkalklösungen 507. Bestimmung des bleichenden Chlors nach Gay-Lussac 507, nach Denigés 508, nach Graham-Otto 508, nach Bunsen 509, nach Pontius 510, nach Penot 510, nach Lunge durch Wasserstoffsuperoxyd 512, nach Vanino 513. Gewicht eines ccm Chlor 516.

II. Bleichflüssigkeiten und elektrolytische Laugen 515. Bestimmung von freier unterchloriger Säure neben Hypochloriten 517, neben Chlor 517. Bestimmung von chlorsaurem Salz 518, nach Ditz und Knöpflmacher 519. Bestimmung des Chlorid-Chlors 520, der Kohlensäure 521, der Basen 521, bei Gegenwart von Chromat 522.

III. Chlorsaures Kali 522.

IV. Flüssiges Chlor 523.

Kalisalze. Von Chefchemiker Dr. L. Tietjens 525

Allgemeines über die Bestimmung des Kalis 525

Abscheidung als Kaliumplatinchlorid 525. Überchlorsäuremethode 527. Darstellung der Überchlorsäure 528. Bestimmung des Kalis als Hydrotartrat 529, in anderen Formen 530. Abarten der Platinmethode 530.

Spezieller Teil 534

I. Stassfurter Salze 534

A. Rohsalze (Carnallit, Bergkieserit, Kainit, Sylvinit, Hartsalz) 534. Kalibestimmung nach der Platinmethode 534, nach der Überchlorsäuremethode 536. Bestimmung des Chlormagnesiums 537, des Gesamtmagnesiums 537, der Schwefelsäure 538. Vollständige Analyse der Rohsalze 538.

B. Zwischenprodukte der Fabrikation 539.

C. Fabrikationsprodukte.

1. Chlorkalium 540. a) Platinmethode 540. b) Überchlorsäuremethode 540. Bestimmung des Chlornatriums 540, der Magnesiumsalze 541, des Wassers, Unlöslichen etc. 542.

2. Schwefelsaures Kali 542. Allgemeines 542. Schwefelsaures Kali und schwefelsaure Kalimagnesia 543. a) Platinmethode 543, b) Überchlorsäuremethode 544.

3. Kalidüngesalze 544.

II. Kalisalpeter 545

A. Rohstoffe 545.

Seite

B. Zwischenprodukte 545.
C. Endprodukt (Kalisalpeter) 546. Jod 547.

III. **Pottasche** 547
A. Rohstoffe 547. 1. Chlorkalium 547. 2. Schlempekohle 548.
B. Zwischenprodukte 550.
C. End- und Nebenprodukte 550. 1. Reinere Pottasche 550. 2. Melassen- oder Schlempekohlepottasche 553. 3. Hydratisierte Pottasche 553.

Cyanverbindungen. Von Dr. H. Freudenberg 554

I. **Einfache Cyanide** 554
1. Gewichtsanalytische Bestimmungsmethode 554.
2. Maßanalytische Bestimmungsmethoden 555, a) nach Liebig 555, b) nach Fordos und Gélis 555.
Cyanwasserstoffsäure 556. Kirschlorbeer- und Bittermandelölwasser 556. Cyankalium 557, nach Liebig 558, nach Fordos und Gélis 561. Cyannatrium 561. Cyanammonium, Cyanide der Erdalkalien, Cyanquecksilber 562.

II. **Doppelcyanide** 562
1. Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz 562. Gasreinigungsmasse 563 (Wasser 563, Blaubestimmung 563, nach Knublauch 564, nach Zulkowsky 565, nach Nauß 566, nach Moldenhauer und Leybold 567, nach Drehschmidt 567). Zwischenprodukte bei der Fabrikation nach Kunheim und Zimmermann 568.
Handelsprodukte: a) Ferrocyankalium 569, b) Ferricyankalium 569, Ferrocyannatrium 570.
2. Andere Cyandoppelsalze 570.

III. **Rhodanverbindungen** 571
Rhodanammonium 571. Bestimmung des Rhodans in Gasreinigungsmasse 571. Rhodankalium 573.

Tonanalyse. Von Ph. Kreiling 574
Allgemeines 574.

A. **Mechanische Untersuchung** 575
1. Mineralische Beimengungen 575. Schlämmanalyse 575. 2. Plastizität 577. 3. Verhalten der Tone beim Trocknen 578. Verhalten der Tone beim Brennen 578. Aussehen, Risse, Reinfarbigkeit 579. Vanadinverbindungen 580. Brandfarbe 581. Porosität 581. Sinterungsfähigkeit 581. Brennschwindung 582. 5. Feuerfestigkeit (nach C. Bischof 582, Glühen der Proben 583, Methoden 583, Normaltone 585, Nachteile der Normaltone 587, Gang der pyrometrischen Untersuchung 588). Feuerfestigkeit nach Seger und Seger-Kegel 589.

Seite

B. Chemische Analyse 591

I. Gesamtanalyse 591. 1. Aufschluß mit kohlensaurem Alkali 591. Kieselsäure, Titansäure, Tonerde 593. Eisenoxyd, Mangan, Kalk 594. Magnesia 595. 2. Aufschluß mit Flußsäure 595. 3. Bestimmung der übrigen Stoffe 596.

II. Rationelle Analyse 596. Arbeit von Lunge und Millberg 597, andere Arbeiten 597. Verfahren des Verfassers 599.

Die Untersuchung der Tonwaren. Von K. Dümmler 601

A. Physikalische Untersuchungsmethoden 601

1. Dichte, a) Volumgewicht 601, b) Spezifisches Gewicht 602, c) Porosität, α) Spezifische Porosität 603, β) absolute Porosität 604, d) Wasserdurchlässigkeit 604.

2. Struktur und Härte, a) Struktur des Scherbens 604, b) Glasurrisse 605, c) Härte 605.

3. Abnutzungsfähigkeit 605, a) Prüfung auf Abschleifen 606, b) auf Zähigkeit 606.

4. Prüfung auf Festigkeit 606. Druckfestigkeit 607. Prüfung der Röhren auf äußeren Druck 607, auf inneren Druck 607, von Dachziegeln auf Bruchfestigkeit 608.

5. Prüfung der Wetterbeständigkeit, a) schädliche Einlagerungen (kohlensaurer Kalk in Stücken, Schwefelkies, Gips) 608, b) Frostbeständigkeit 608.

6. Prüfung auf Feuerbeständigkeit 609.

B. Chemische Untersuchung 610

1. Allgemeine Analyse, a) Ermittelung der Zusammensetzung gebrannter Fabrikate 610, b) Gehalt an Aluminiumoxyd 612.

2. Bestimmung der löslichen Salze 612.

3. Prüfung auf Säurebeständigkeit 613.

4. Prüfung der Glasuren auf Verwitterbarkeit 614.

C. Anhang. Prüfung der Dachschiefer. 615

Tonerdepräparate. Von Prof. Dr. G. Lunge 617

Rohmaterial. Kaolin 617. Bauxit 617.

Betriebskontrolle. Rückstand 619. Aluminatlauge 619.

Tonerdepräparate 620

I. Schwefelsaure Tonerde 620. A. Qualitative Untersuchung 620. B. Quantitative Analyse; 1. Bestimmung der Tonerde 621, Fällung mit Ammoniak 621, Methoden von Kretzschmar 622, von Gyzander 625; 2. Bestimmung des Eisens 625, auf kolorimetrischem Wege 626, Einfluß der Verunreinigung mit Eisen 626; 3. Bestimmung der freien Säure 627; 4. anderweitige Bestandteile 628.

II. Kali-, Natron- und Ammoniak-Alaun 629.

III. Natriumaluminat 629.

Seite

IV. Tonerde 631.
Hydrat 631. Wasserfreie 632.
V. Aluminiumsalze für Färberei (Acetat, Rhodanür etc.) 632.

Glas. Von Prof. E. Adam 633
Allgemeines 633.
I. **Rohmaterialien und deren Prüfung** 633
1. Kieselsäure 634. Sand 634. Quarz 635. Feuerstein, Silikate 636. 2. Borsäure und Borate 636. Borsäure 636. Borax 637. 3. Alkalische Flußmittel 639. Pottasche, Soda, Sulfat 639. 4. Kalk 640. 5. Bleioxyd 640. Mennige 640. Calciumplumbat 641. 6. Anderweitige Oxyde und Zuschläge 641. Zinkoxyd, Baryt, Flußspat 641. Glasscherben 642. 7. Entfärbungsmittel 642. Braunstein 642. Nickeloxyd, Selenverbindungen, Arsenik, Salpeter, Komprimierter Sauerstoff 643. 8. Färbemittel 643. Eisenverbindungen 643. Verbindungen von Mangan, Kupfer, Kobalt, Chrom, Nickel, Uran, Antimon 644. Silber, Gold, Selen, Kadmium, Organische Stoffe 645. Trübungsmittel: Zinnoxyd, Arsenik, Knochenasche, Baker-Guano, Kryolith 645.
II. **Zusammensetzung und Prüfung des Glases** 646
A. Zusammensetzung des Glases 646
Alkalikalkgläser 646. Tonerdekalkgläser, Borosilikatgläser, Bleigläser 647.
B. Prüfung des Glases auf Wetterbeständigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und chemische Agentien 647
Einfluß der Zusammensetzung 648. Stärke der Einwirkung verschiedener Agentien 648. Methoden zur Ermittelung der Wetterbeständigkeit und Widerstandsfähigkeit von Gläsern 652. Quantitative Untersuchung der Resistenz 653.
C. Analyse des Glases 654
Qualitative Untersuchung. 1. Ermittelung sämtlicher Bestandteile außer Kieselsäure, Borsäure und Fluor 654. Selen 655. Blei 655. 2. Prüfung auf Kieselsäure, Borsäure 655. Fluor 656.
Quantitative Glasanalyse. Vorbereitung der Substanz 657. Aufschließung 657. 1. Analyse bleifreier Alkalikalk- und Tonerdekalkgläser 658. Aufschließung mit Soda 658. Bestimmung der Kieselsäure 659, der Basen 660. Aufschließung mit Flußsäure 661, mit Fluorammonium 663. Bestimmung von Natriumsulfat im Glas 663. 2. Analyse der Bleigläser 663. Halbkristallgläser 663. Bleikristallglas 665. 3. Analyse borsäurehaltiger Gläser 666. 4. Analyse fluorhaltiger Gläser 667. 5. Analyse phosphorsäurehaltiger Gläser 668. 6. Analyse von Farbgläsern 669. 7. Analyse von Glas- und Metall-Emaillen und Schmelzfarben 671.

Seite

Die Mörtelindustrie. Von Prof. Dr. Carl Schoch 673
Grundstoffe 673.

I. **Kalk** 673

A. Kalkstein 673
1. Vorprüfungen. Bestimmung des Gehaltes an kohlensaurem Kalk 674. Calcimeter 674. Apparat nach Scheibler-Dietrich 674, nach Baur-Cramer-Schoch 676. Titrimetrische Bestimmung von Kalk 677, von Kalk und Magnesia neben einander nach Newberry 678. Annähernde Bestimmung des Tons 680.
2. Vollständige Analyse 680. Probenahme 680. Grubenfeuchtigkeit 681. Gesamtfeuchtigkeit 681. Glühverlust 681. Prüfung auf Kohlensäure 681. Unzersetztes (Ton und Sand), Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd 682. Kalk 682. Magnesia 683. Schwefelsäure 684.

B. Ätzkalk 685
Stehvermögen 685. Löschfähigkeit 685. Ausgiebigkeit 686. Mörtel-Volumenometer von Michaëlis 686. Menge des aufgenommenen Wassers 687. Normalkonsistenz für Kalkbrei 688.

C. Kalkmörtel 688
Festigkeitsproben 688. Bestimmung des Kalkgehaltes der fertigen Mörtelmischungen 689, des Kalkgehaltes in Kalksandgemengen für Kalksandsteinfabriken 691.

II. **Hydraulische Zuschläge zum Kalk** 692

A. Natürliche Puzzolanen: Puzzolanerde, Santorinerde, Traß 692
Zusammensetzung 692. Charakteristik 693. Untersuchung: Hygroskopisches Wasser und Glühverlust 693. Mahlfeinheit 695. Nadelprobe 695. Zug- und Druckfestigkeit 696.

B. Künstliche Puzzolanen (granulierte Schlacken) 697

III. **Hydraulische Mörtel** 699

A. Natürliche hydraulische Kalke 699
1. Der eigentliche hydraulische Kalk 699. Analyse 700. Kieselsäure 700. Sesquioxyde 701. Schwefelsäure etc. 702. Untersuchung von Mergeln für hydraulische Zwecke 703. Unterscheidung von hydraulischem Kalk und Romanzement 703. 2. Romanzement 704. Zusammensetzung 705. Prüfungen 705. 3. Dolomit- bezw. Magnesiazement 707.

B. Künstliche hydraulische Kalke (Portlandzement etc.) . . 708
Untersuchung der Rohmaterialien 708. Ton 708. Schlämmanalyse 710. Apparat von Schulz 710, von Schöne 711. Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die Eigenschaften des Zementes 712. Analyse der Klinker und des Rohmehls 713. Normalmethoden für Zementanalyse von Hillebrand 713, von Stanger und Blount 715. Bestimmung der Alkalien 715, von Magnesia 717. Normalzusammensetzung von Portlandzement 717.

Seite

Definition von Portlandzement 717. Verhalten der Klinker 718. Einfluß von Schlacken und Asche 719. Eigenschaften des fertigen Zementes 719. Bestimmung des spezifischen Gewichtes 719. Volumenometer von Schumann 719, von Suchier 720, von Erdmenger und Mann 721, von Meyer 722. Litergewicht 723. Mahlung (Feinheitsgrad) 724. Technische Prüfungen 725. Anmachen 725. Menge des Anmachwassers (Wasserkapazität) 726. Prüfung auf Abbinden mit der Vicat-Nadel 727. Automatischer Apparat von Goodman 728. Temperaturerhöhung 728. Volumbeständigkeit und Festigkeit 729. Beeinflussung der Festigkeit durch verschiedene Umstände 730. Anmachen der Proben 731. Maschinelle Herstellung 731. Mörtelmischer von Steinbrück-Schmelzer 731. Einschlagen in die Formen 732. Mechanischer Apparat von Böhme 732. Fallramme von Tetmajer 733. Formen für Zug- und Druckproben 734. Entformen von Probekörpern nach Michaëlis 735. Aufbewahren der Probekörper 736. Prüfung auf Zugfestigkeit 737. Apparat von Michaëlis 737. Normen dafür 739. Druckfestigkeit, Apparat von Amsler-Laffon 739, von Weber 742. Adhäsionsfestigkeit 744. Biegungsfestigkeit 744. Apparat von Michaëlis 744, von Amsler-Laffon 745. Lochungsfestigkeit 747. Volumbeständigkeit 748. Glühprobe von Heintzel 749. Darrprobe 749. Kochprobe 749. Tetmajers Regeln 750. Dehnungsverhältnisse 750. Bauschingers Tastapparat 750. Klebes Apparat 753. Mörtelausgiebigkeit 754. Wasserdurchlässigkeit 754. Apparat von Tetmajer 754, von Michaëlis 755, von Amsler-Laffon 757. Frostbeständigkeit 758. Abnutzbarkeit 759. Apparat von Bauschinger 759. Verfälschungen des Portlandzements 762. Grenzwerte von Fresenius 762. Hauenschilds Schwebeanalyse 762.

IV. **Gips** 765
Literatur 767.

Trink- und Brauchwasser. Von Prof. Dr. L. W. Winkler 768
Regenwasser, Quellwasser 768. Flußwasser 769. Verunreinigung der natürlichen Wässer 769. Probenahme 770.

Physikalische Untersuchung 770
Temperaturbestimmung 771. Klarheit, Farbe, Geruch 771. Geschmack 772.

Chemische Untersuchung 772
Ausdrucksweise für die Analysenergebnisse 772. Abdampfrückstand 773. Alkalinität 774. Härte 775. Härtegrade 775. Bestimmung der Härte auf alkalimetrischem Wege 776, durch Seifenlösung nach Clark 776. Einfluß der Magnesia darauf 778. Gesamthärte, permanente Härte 779. Reduktionsvermögen 779. Chamäleonverfahren 780. Kieselsäure 783. Schwefelsäure

Seite

783. Kolorimetrische Methode 784. Chlor 785. Jod 786. Salpetersäure 787. Nachweisung durch Brucin 787. Quantitative Bestimmung 788. Methode von Marx-Trommsdorf 789. Kolorimetrische Bestimmung durch Brucin-Schwefelsäure 792. Salpetrige Säure 793. Qualitativer Nachweis 793, nach Grieß mit Metaphenylendiamin 794, mit Naphtylamin-Sulfanilsäure 795. Kolorimetrische Bestimmung 795. Phosphorsäure 796. Kohlensäure 797. Bestimmung der freien 797, der Gesamtkohlensäure 798. Kalk und Magnesia 799. Natron und Kali 800. Ammoniak 801. Neßlerisieren 801. Albuminoid-Ammoniak 805. Proteid-Ammoniak 806. Eisen 808, kolorimetrisch durch Schwefelammonium 810. Blei 812. Gelöste Gase 814. Probenahme 814. Stickstoff, Sauerstoff, Methan 815. Probenahme 816. Gelöster Sauerstoff nach L. W. Winkler 817. Fäulnisfähigkeit 820. Tabelle der Löslichkeit von Sauerstoff und Stickstoff in Wasser 822. Schwefelwasserstoff 823.

Mikroskopische Untersuchung 825

Bakteriologische Untersuchung 825

Beurteilung des Wassers 830

Prüfung des Wassers für Kesselspeisung und andere technische Zwecke. Von Prof. Dr. G. Lunge 837

Härte 837. Einfache Bestimmung der Alkalinität 838, der Gesamthärte 839. Einzelne Bestandteile 840. Proben für die Reinigung des Wassers mit Kalk und Soda 841. Besondere Verfahren 842. Methoden von Pfeifer und Wartha 843. Bestimmung der Magnesia 844. Methode von Blacher 845. Kombination der Methoden 845.

Abwässer. Von Dr. E. Haselhoff 847

Bestandteile der Abwässer 847. Probenahme 849. Einlaufen in öffentliche Gewässer 851.

Chemische Untersuchung 852

a) Vorprüfung an Ort und Stelle 852

b) Untersuchung im Laboratorium 853

1. Abdampfrückstand und Glühverlust 853. 2. Suspendierte und gelöste Stoffe 854. 3. Oxydation des organischen Kohlenstoffs mit Chromsäure nach Degener 855. 4. Oxydierbarkeit 855. 5. Alkalinität 857. 6. Freie Säure 857. 7. Stickstoff 858. Gesamtstickstoff nach Kjeldahl-Jodbauer 858. Ammoniak 858. Salpetrige Säure 859. Salpetersäure 860. Methode von Schulze-Tiemann 861. Suspendierter und gelöster organischer Stickstoff und Ammoniak 863. 8. Schwefelwasserstoff und Sulfide 864. 9. Chlor 865. 10. Die übrigen Mineralstoffe 865. 11. Eiweißverbindungen, Zucker, Stärke, Hefe 865. 12. Sauerstoff. Müllers

Seite

Tenax-Apparat 866. 13. Organischer Kohlenstoff 868. Methode von Degener-König: a) für filtriertes Wasser 868, b) für Schwebestoffe 870. 14. Kohlensäure 871. 15. Nachweis von Auswurfstoffen 871. 16. Nachweis von Leuchtgasbestandteilen 872. 17. Prüfung auf Haltbarkeit bezw. Gärversuche 872.

Mikroskopische und bakteriologische Untersuchung der Abwässer . 876

Beurteilung der Verunreinigung der Gewässer und deren Schädlichkeit 876

a) für die Fischzucht 877, b) für die Viehzucht 879, c) für gewerbliche Zwecke 880, d) für den Boden 881, e) für die Pflanzen 881, f) für das Grund- und Brunnenwasser 882.

Boden. Von Dr. E. Haselhoff 884

Verschiedene Bodenarten 884. Allgemeine Gesichtspunkte für deren Beurteilung 885.

A. Mineralboden 886

1. Probenahme 886.

2. Mechanische Untersuchung 887. Kühns Schlämmanalyse 887. Kühns Schlämmzylinder 889.

3. Physikalische Untersuchung 890. a) Kapillarität oder Aufsaugungsvermögen 890, b) Wasserkapazität 890. c) Absorptionsgröße gegen Lösungen der Pflanzennährstoffe 891, d) Benetzungswärme 893.

4. Chemische Untersuchung 893. a) Behandlung mit kohlensäurehaltigem Wasser 893, b) mit kalter konzentrierter Salzsäure 894, c) mit heißer konzentrierter Salzsäure 896, d) mit konzentrierter Schwefelsäure 896, e) mit Flußsäure 896.

Bestimmung einzelner Bestandteile des Bodens, a) hygroskopisches Wasser 897, b) chemisch gebundenes Wasser bezw. Glühverlust 897, c) Humus 897, d) Kohlensäure 899, e) Gesamtstickstoff 900, f) Ammoniakstickstoff 900, g) Salpetersäurestickstoff 901, h) organischer Stickstoff 901, i) Chlor 901, k) Schwefel 901, l) Eisenoxydul 903, m) Kupfer und Blei 903, n) Zink 904.

B. Moorboden 905

1. Probenahme 905.

2. Untersuchung 906, a) Volumgewicht 906, b) Trockensubstanz 906, c) Mineralstoffe 906.

3. Untersuchung der Materialien zur Bedeckung des Moorbodens 908.

Die Luft. Von Prof. Dr. K. B. Lehmann 909

1. Vorbemerkung. Bestandteile der Luft 909. 2. Sauerstoff 910. Methode von Winkler-Chlopin 910. 3. Kohlensäure 912. Methoden von Pettenkofer 912, I. Flaschenmethode 913, II. Röhrenmethode 915. Annäherungsmethoden 917.

Methode von Lunge und Zeckendorf 917, von Wolpert 919. 4. Stickstoff 919. 5. Wasserdampf 919. 6. Allgemeines über Bestimmung der meist nur in Spuren vorhandenen Substanzen 922. 7. Wasserstoffsuperoxyd 923. 8. Ozon 925. 9. Ammoniak; albuminoides Ammoniak 926. 10. Anilin 927. 11. Salpetrige Säure und Salpetersäure 928. 12. Schweflige Säure 929. 13. Schwefelwasserstoff 930. 14. Mercaptan 931. 15. Schwefelkohlenstoff 931. 16. Phosphorwasserstoff 932. 17. Arsenwasserstoff 932. 18. Chlor und Brom 933. 19. Jod 933. 20. Chlorwasserstoff 933. 21. Phosphortrichlorid 934. 22. Fluorwasserstoff 934. 23. Quecksilberdampf 934. 24. Kohlenoxyd 935. 25. Cyan und Cyanwasserstoff 942. 26. Kohlenwasserstoffe (Methan, Äthylen, Acetylen, Benzin, Benzol) 942. 27. Ätherdampf 944. 28. Stickstoff und schwefelhaltige organische Körper 944. 29. Organische Substanzen 944. 30. Untersuchung der Luft auf Staub 946. 31. Rauch und Ruß 947. 32. Tabakrauch 949. 33. Zur Beurteilung der in der Luft nachgewiesenen Gase 950. Tabelle der zu schädlichen Einwirkungen führenden Konzentrationen 951. Schädlichkeit für Pflanzenwuchs 952. Gehalte von Rauchgasen 952. Gehalte an Staub 953.

Berichtigung.

Auf S. 106 Z. 3 lies Moody (statt Mundy).

Mitarbeiter
an den Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden.

Prof. **Emil Adam,** K. K. Kunstgewerbeschule, Wien: **Glas.**

Dr. **F. Barnstein,** K. landw. Versuchsstation, Möckern: **Futterstoffe.**

Th. Beckert, Direktor d. Königl. höheren Maschinenbauschule, Breslau: **Eisen.**

Prof. Dr. **O. Böttcher,** stellv. Vorstand der K. landw. Versuchsstation, Möckern: **Künstliche Düngemittel.**

Prof. Dr. **C. Councler,** Hann. Münden: **Gerbstoffe.**

Fabrikdirektor Dr. **Karl Dieterich,** Helfenberg bei Dresden: **Harze, Drogen, Galenische Präparate.**

K. Dümmler, Berlin: **Tonwaren und Dachschiefer.**

Dr. **A. Ebertz,** K. technol. Institut, Hohenheim: **Spiritus.**

Prof. Dr. **C. v. Eckenbrecher,** Charlottenburg: **Stärke und Dextrin.**

Prof. Dr. **Ferd. Fischer,** Göttingen: **Technische Gasanalyse; Brennstoff-Untersuchung.**

Dr. **Fritz Frank,** Berlin: **Kautschuk, Guttapercha.**

Dr. **H. Freudenberg,** Frankfurt a. M.: **Cyanverbindungen.**

Dr. **E. Gildemeister,** Miltitz bei Leipzig: **Ätherische Öle.**

Prof. Dr. **R. Gnehm,** Zürich: **Anorganische und organische Farbstoffe und deren Ausgangsprodukte; Prüfung der Gespinnstfasern.**

Oscar Guttmann, M. Inst. C. E.; F. I. C., 12, Mark Lane, London: **Sprengstoffe.**

Dr. **E. Haselhoff,** Vorsteher der agrikulturchem. Versuchsstation, Münster: **Bodenanalyse, Abwässer.**

Prof. **W. Herzberg,** Vorsteher der Abteilung für Papierprüfung am Kgl. preuß. Materialprüfungs-Amt, Groß-Lichterfelde: **Papier.**

Prof. Dr. **D. Holde,** Vorsteher der Abteilung für Öle etc. am Kgl. preuß. Materialprüfungs-Amt, Groß-Lichterfelde: **Petroleum, andere Mineralöle, konsistente Fette, Paraffin, Ceresin; Schmiermittel.**

Wladimir Jettel, Garmisch (Oberbayern): **Zündhölzer.**

Dr. **H. Köhler,** Perth Amboy, N. J., Amerika: **Industrie des Steinkohlenteers.**

Ph. Kreiling, Berlin: **Ton.**

Prof. Dr. **K. B. Lehmann,** Würzburg: **Luft.**

Dr. **J. Lewkowitsch,** 71 Priory Road, London NW.: **Öle, Fette, Firnisse, Seife, Kerzenfabrikation, Glyzerin.**

Prof. Dr. **C. J. Lintner,** Direktor der wissenschaftlichen Station für Brauerei, München: **Bier.**

Prof. Dr. **Edm. O. v. Lippmann,** Halle: **Zucker.**

Prof. Dr. **G. Lunge,** Zürich: **Allgemeiner Teil; Schwefelsäure, Salpetersäure, Kochsalz, Sulfat, Salzsäure, Industrie des Chlors, Tonerdepräparate, Wasser für technische Zwecke, Calciumkarbid, Acetylen.**

Dr. **Ed. Marckwald,** Berlin: **Kautschuk, Guttapercha.**

Dr. **J. Messner,** Darmstadt: **Chemische Präparate.**

Dr. **J. Pässler,** Direktor der deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie, Freiberg i. S.: **Leder.**

Dr. **O. Pfeiffer,** Chemiker der städtischen Gas- und Wasserwerke Magdeburg: **Gasfabrikation, Ammoniak.**

Prof. Dr. **O. Pufahl,** Berlin: **Metalle außer Eisen, Metallsalze.**

Dr. **Herm. Rasch,** K. Gewerbeinspektor, Pankow-Berlin: **Weinsäure und Weinstein.**

Direktor **O. Schluttig,** Loschwitz-Dresden: **Tinte.**

Prof. Dr. **Carl Schoch,** Charlottenburg: **Zement.**

Dr. **G. Schüle,** Straßburg i. E.: **Branntwein, Liköre, Essig.**

Dr. **L. Tietjens,** Chefchemiker des Verbandssyndikates der deutschen Kaliwerke Leopoldshall: **Kalisalze und Salpeter.**

Dr. **K. Windisch,** Geisenheim a. Rh.: **Wein.**

Prof. Dr. **L. W. Winkler,** Budapest: **Trink- und Brauchwasser.**

Allgemeiner Teil.

Von

Prof. Dr. Georg Lunge
in Zürich.

Einleitung.

Die technisch-chemische Analyse ist bis zu einem gewissen Grade jedenfalls so alt, wie die chemische Technologie überhaupt, und umfaßte stets einerseits viele Operationen, die aus der allgemeinen chemischen Analyse, wie sie für wissenschaftliche Zwecke sich ausbildete, herübergenommen wurden, andererseits aber auch gewisse praktische Proben, die großenteils durch Zufall oder als Nachahmung von Fabrikationsprozessen im kleinen Maßstabe in den mit der Chemie zusammenhängenden Gewerben aufkamen. Aber auch ganze Klassen von Operationen, die heutzutage in der allgemeinen analytischen Chemie einen breiten Raum einnehmen, sind ursprünglich nur als „technische" Methoden erfunden und anerkannt worden. In erster Linie gilt dies von der Maßanalyse, die allerdings schon 1795 und 1806 durch Descroizilles begründet worden war, aber damals nur für die Kontrolle und Wertbestimmung von technischen Produkten (Säuren und Alkalien) diente. Auch Gay-Lussac knüpfte noch hieran an; seine Methoden für Chlorimetrie (1824), Alkalimetrie (1828), Silberbestimmung (1832), sowie die Einführung der Permanganatmethode für Bestimmung des Eisens durch Margueritte (1846) gingen durchaus aus Bedürfnissen der Technik hervor und wurden zunächst nur in dieser angewendet.

Bis zur Mitte dieses Jahrhunderts, vielerorts noch über diese hinaus, bieben die „Titriermethoden" von den Lehrern der Chemie an den Hochschul-Laboratorien in ihrem Lehrplane unberücksichtigt, weil man auf sie mit einiger Geringschätzung als „technische" Methoden herabsah, deren Verfolgung der den Studierenden beizubringenden wissenschaftlichen Genauigkeit nur schaden könne. Dieser Standpunkt ließ sich freilich nicht mehr festhalten, nachdem Bunsens Abhandlung über die volumetrische Analyse mittels Jodlösung (1853) gezeigt hatte, daß man hiermit eine die meisten Gewichtsanalysen übertreffende Genauigkeit erzielen könne, und nachdem andere Forscher, in erster Linie

H. Schwarz (1850) und Friedrich Mohr (seit 1855), das Gebiet der volumetrischen Analyse in ungeahnter Weise erweitert hatten.

Bis dahin besaß man nur Leitfäden und Lehrbücher der analytischen Chemie überhaupt, die aber nur die Mineralanalyse auf gewichtsanalytischem Wege und die organische Elementaranalyse umfaßten, allenfalls schon mit Beiziehung einiger maßanalytischer Methoden. Die Methoden für Untersuchung der Produkte der chemischen Industrie und der sich an diese anschließenden Gewerbe waren, soweit überhaupt veröffentlicht, in allen möglichen Büchern und Zeitschriften zerstreut und mußten von den dabei Interessierten mit großer Mühe, natürlich auch immer nur mit sehr ungenügendem Erfolge, zusammengesucht werden.

Es wurde daher allgemein mit großem Danke begrüßt, als Bolley im Jahre 1853 sein Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen veröffentlichte, das schon im ersten Jahre fast vollständig vergriffen war, aber erst 1861 in zweiter Auflage erschien. In dieser finden wir von 475 Seiten etwa die Hälfte durch einen kurzen Abriß der allgemeinen analytischen Operationen, Methoden und Apparate, sowie der qualitativen und quantitativen Mineralanalyse eingenommen, wie sie in jedem Werke über analytische Chemie zu finden war; die zweite etwas größere Hälfte behandelt Schießpulver, Bleichmittel, Ackererde, Farbmaterialien, Brennmaterialien, Fette, Öle, Beleuchtungsmittel, Seife, Bier, Wein, Zucker, Stärke, Milch, Tee, Kaffee etc., Spinnfasern, Gerbmaterialien, Düngmittel, aräometrische Bestimmungsmethoden etc.

Für die damalige Zeit war das Werk Bolleys, trotz seines bescheidenen Umfanges, in der Tat ungemein wichtig, so unzureichend es auch nach unseren heutigen Begriffen erscheinen muß. Aber es hatte doch die Bahn eröffnet und hatte einen Grundsatz eingeführt, dem wir auch noch heute Rechnung tragen müssen und dem Bolley folgenden Ausdruck gibt (in der Vorrede zur 2. Auflage seines Werkes):

„. . . dagegen durfte kein, wenn auch noch so empirischer, jeder wissenschaftlichen Begründbarkeit entbehrender Kunstgriff verschmäht werden, der nach zuverlässigen Mitteilungen oder eigener Erfahrung etwas Charakteristisches bietet. Ja es liegt in die Natur der Sache, und ich denke darum nicht es entschuldigen zu müssen, daß zuweilen selbst solche Prüfungsmittel aufgenommen sind, die viel Unsicheres an sich tragen. Der Vorwurf ist mir nicht unbekannt — ich halte ihn aber für völlig leer —, daß mit dem Propagieren solcher Aushilfsmittel der Wissenschaft Eintrag geschehe. Diese läßt sich im Aufsuchen rationellerer oder präziserer Methoden gewiß nicht irremachen, während alle Chemiker, die es nicht abweisen können, sich mit Untersuchung von Handelswaren oder Gewerbsprodukten zu befassen, jeden

auch nur vorläufigen Anhaltspunkt in sehr vielen Fällen willkommen heißen müssen."

Hier ist es also schon deutlich ausgesprochen, daß man in der „technischen Analyse" auch solche Methoden anwenden dürfe und anwenden müsse, die vor einem rein wissenschaftlichen Forum nicht Stich halten, aber nur als Notbehelf, also nur so lange, als sie nicht durch bessere, auf rationeller Basis ruhende ersetzt sind, und es ist kaum nötig zu sagen, daß das Bestreben aller Beteiligten stets dahin gehen muß, das letztere Ziel zu erreichen, worin ja auch in dem seit Bolleys erster Auflage verflossenen halben Jahrhundert sehr viel geleistet worden ist. Aber auch heut und in aller absehbaren Zukunft werden für technische Zwecke doch immer sehr zahlreiche Methoden im Gebrauch sein, die in den Lehrbüchern der wissenschaftlichen chemischen Analyse und in den Universitäts-Laboratorien keine Stelle finden und auch nicht finden sollen. Die technischen Untersuchungsmethoden haben sich eben, entsprechend der auf allen Gebieten der Wissenschaft unvermeidlichen Spezialisierung, für sich und nach ihrer eigenen Richtung entwickelt und fügen sich meist nicht ein in den Lehrplan, wie er für den analytisch-chemischen Unterricht der Hochschul-Laboratorien durch lange Erfahrung fast überall ziemlich gleichförmig festgestellt worden ist. Dies gilt in noch höherem Grade von der Untersuchung organischer als von derjenigen anorganischer technischer Produkte und Prozesse. Rein empirische Proben sind hierhei häufig ganz unvermeidlich; aber auch viele an sich durchaus wissenschaftlich begründete Methoden werden hier angewendet, die keinen Platz in dem gewöhnlichen Lehrgang der chemischen Analyse finden. Alles das kann nur an den technischen Hochschulen in späteren Semestern als „technische Analyse" berücksichtigt werden.

Besondere Erwähnung muß auch noch das Bedürfnis der Praxis finden, den Betrieb der Fabrikationen durch chemische Analyse zu kontrollieren und zu regulieren. Hierbei kommt es in den meisten Fällen ganz und gar nicht auf wissenschaftliche Genauigkeit an; wenn man eine solche überhaupt erreichen könnte, so würde dies für die Betriebskontrolle keinen größeren Wert als eine annähernde Bestimmung haben. Unendlich wichtiger ist es im Gegenteil, das Ergebnis der Kontrollbestimmung so rasch als möglich zu besitzen, damit man den Betrieb danach einrichten könne. In solchen, in der Technik ungemein häufig vorkommenden Fällen sind analytische Methoden, welche zu langsam zum Ziele führen, ganz ausgeschlossen; wenn man auch (was ja praktisch nicht angeht) eine ganze Schar von hoch wissenschaftlich gebildeten Analytikern an die Arbeit stellte, so würden deren Berichte post festum kommen und völlig wertlos sein, während einfache, oft durch einen Empiriker („Titrierjungen") schnell auszuführende Proben dem Betriebsleiter alle wünschens-

werte Auskunft geben. Meist ist hier eine große Genauigkeit weder erreichbar noch erforderlich; doch gibt es Fälle, wo auch hier, bei äußerster Schnelligkeit der Ausführung, ein Grad von Genauigkeit eingehalten werden muß und von den ausschließlich damit beschäftigten Empirikern wirklich erreicht wird, der selbst dem in aller Muße im Laboratorium arbeitenden, wissenschaftlich gebildeten Chemiker imponiert. Das kommt z. B. im Eisenhüttenbetrieb vor, und die heut zu Tage in dieser Riesenindustrie erreichte Sicherheit in der Qualität des Produktes ist zum großen Teile auf die Ausbildung von „technischen" Analysen-Methoden zurückzuführen, welche äußerste Schnelligkeit mit staunenswerter Genauigkeit verbinden.

Beim Einkauf der Rohmaterialien und Verkauf der Fabrikate kann man meist dem Chemiker längere (doch kaum je beliebig lange) Zeit zur Analyse gestatten. Auch hier bringt es die Natur des Gegenstandes häufig mit sich, daß man empirische, mehr oder weniger rohe Methoden anwenden muß; aber wo es irgend angeht, wird man für obige Zwecke nach besseren Methoden arbeiten, und oft genug wird hier von dem Fabrik-Chemiker eine Genauigkeit und Sicherheit der Bestimmungen verlangt, die man in rein wissenschaftlichen Laboratorien schon als eine sehr schöne Leistung anerkennen müßte, die der Fabrikchemiker erst durch lange Übung erlangen kann und die so mancher Assistent oder auch Professor nicht ohne weiteres erreicht!

Die technisch-chemischen Untersuchungsmethoden umfassen nach obigen Ausführungen folgende Klassen von Arbeiten:

1. **Untersuchung von Rohmaterialien der Fabrikation,** wobei häufig ganz genaue chemisch-analytische Methoden zur Anwendung kommen, in anderen Fällen aber rohere Proben teils genügen können, teils mangels besserer Methoden genügen müssen und oft auch eine physikalische, mikroskopische oder anderweitige äußerliche Untersuchung anzustellen ist.

2. **Kontrolle des Betriebs** durch chemische Analyse, ebenfalls oft unter Hineinbeziehung nicht eigentlich chemischer Methoden (der spezifischen Gewichte, Druckverhältnisse u. s. w.) Hier kommen meist möglichst schnell ausführbare und mithin oft weniger genaue Methoden zur Anwendung.

3. **Untersuchung der Endprodukte,** die namentlich da, wo eine Garantie dafür geleistet werden muß, zuweilen nach ganz genauen Methoden ausgeführt werden muß, oft aber sich nur mit äußerlich leicht wahrnehmbaren Kennzeichen begnügt.

In allen drei Klassen können ganz verschiedene Arten von Untersuchungen erforderlich sein, nämlich:

a) Qualitative Untersuchung, meist nur auf die Nachweisung irgend einer Verunreinigung gerichtet.

b) Quantitative Bestimmung nur eines Hauptbestandteiles, welcher den Gegenstand einer Garantie beim Ein- und Verkauf, oder den leitenden Punkt im Betriebe betrifft.

c) Quantitative Bestimmung von Nebenbestandteilen, wobei auch wieder ganz verschiedene Gesichtspunkte auftreten, nämlich:

α) Nebenbestandteile, welche als nützlich Gegenstand einer Garantie bilden, wie Kohlenstoffgehalt im Stahl.

β) Nebenbestandteile, welche als schädliche Verunreinigungen nicht über ein gewisses Maximum hinausgehen sollen, z. B. Phosphor im Stahl, Chloride im Kalisalpeter.

γ) Nebenbestandteile, deren Bestimmung zur indirekten Ermittelung des Gehaltes an dem Hauptbestandteile dienen soll, wie bei der Untersuchung des Chilisalpeters.

d) Quantitative Bestimmung mehrerer Bestandteile, gewöhnlich als Vereinigung der beiden Klassen b und c, d. h. Bestimmung des Hauptbestandteiles und daneben noch einer oder mehrerer wichtiger Verunreinigungen, z. B. bei der Analyse der schwefelsauren Tonerde die Bestimmung von Tonerde, Eisen und freier Säure, bei der Untersuchung von Eisenerzen Bestimmung des Eisens, Schwefels und Phosphors.

e) Untersuchung gewisser durch das Objekt auszuübender Wirkungen, sei es quantitativ oder auch nur qualitativ, z. B. das Färbevermögen von Farbstoffen, die Zähigkeit von Schmierölen, der Entflammungspunkt von Petroleum.

f) Untersuchung auf gewisse, vom Handel geforderte äussere Eigenschaften: Farbe, Glanz, Dichte, Festigkeit u. s. w.

g) Vollständige chemische Analyse nach allen Richtungen; wird für technische Zwecke nur ganz ausnahmsweise erfordert, kann aber doch, z. B. bei neuen Vorkommen von Erzen u. dergl., in Frage kommen.

Alle diese verschiedenen Klassen von Untersuchungen sind im vorliegenden Werke vertreten und finden sich je nach den Umständen des Falles bei den einzelnen Industrien, nach denen der Stoff verteilt ist. Dabei wird eine allgemeine Kenntnis chemisch-analytischer Operationen und im besonderen der Mineralanalyse und der organischen Elementaranalyse vorausgesetzt, wie sie durch mehrjähriges Studium an einem Hochschul-Laboratorium oder Instituten mit ähnlichen Zielen erworben wird. Immerhin werden aber an den betreffenden Stellen alle die besonderen Apparate und Ausführungsvorschriften beschrieben, wie sie im Einzelfalle zur Erzielung eines für technische Zwecke brauchbaren Resultates erfordert oder nützlich sind, auch da, wo sonst allgemein bekannte Methoden in Anwendung kommen. Natürlich nehmen aber die speziell für die Technik ausgearbeiteten und in den wissenschaftlichen

Laboratorien wenig oder gar nicht geübten Methoden den breitesten Raum ein.

Im allgemeinen Teile beschreiben wir nur solche Operationen und Apparate, welche nicht nur für irgend welche ganz spezielle Methoden (bei denen sie ja doch aufgeführt werden müssen), sondern in allgemeiner Weise und für verschiedenartige Zwecke angewendet werden, mit Fortlassung des jedem Chemiker von seiner Lehrzeit her Bekannten und unter Hervorhebung desjenigen, was in technischen Laboratorien zur Erleichterung der Arbeit von Nutzen ist.

Allgemeine Operationen.

I. Die Probenahme.

Schon hier begegnen wir einer Schwierigkeit, die für den rein wissenschaftlichen Analytiker so gut wie gar nicht besteht und deren Vorhandensein von ihm häufig nicht genügend gewürdigt wird; vielleicht noch häufiger aber ist der nicht wissenschaftlich gebildete Techniker damit gar nicht bekannt, und entstehen dann schwere Irrtümer und große Verluste. Dies bezieht sich natürlich auf die Herstellung einer die Beschaffenheit des zu untersuchenden Materiales wirklich repräsentierenden Durchschnittsprobe. Es kommt z. B. vor, daß ein Unternehmer dem Professor an irgend einer Lehranstalt ein Stück Mergel aus einem Steinbruch bringt und wissen will, ob sich dieser Mergel zum Brennen auf Zement eignen wird, daß dann wirklich von diesem Stück eine genaue Analyse gemacht und daraus ein Schluß auf die Brauchbarkeit des ganzen Steinbruchmateriales zur Zementfabrikation gezogen wird! Bei einem alten griechischen Schriftsteller wird gespottet über einen Mann, der sein Haus verkaufen wollte und zur Information für etwaige Käufer einen Ziegel als Probe auf den Markt brachte; dies ist zwar drastischer, aber kaum verkehrter als die oben (aus der Erfahrung) angeführte und in recht vielen ähnlichen Fällen auftretende Verkehrtheit.

Selbst da, wo die Sache viel leichter ist oder doch zu sein scheint, wird oft auch von den Nächstbeteiligten die Schwierigkeit der Ziehung einer wirklichen Durchschnittsprobe nicht genügend gewürdigt. Wie leicht wird z. B. bei der Probenahme von Steinkohlen ein erheblicher Fehler begangen, indem ein größeres Stück Schwefelkies mit in das Muster gelangt — oder auch in umgekehrter Richtung! Aber selbst beim Probe-

ziehen von pulverigen Materialien können noch grobe Irrtümer oder auch absichtliche Täuschungen vorkommen, wenn nicht in ganz richtiger Weise verfahren wird.

Weitaus am schwierigsten ist die Herstellung einer richtigen Durchschnittsprobe bei grobstückigem Materiale, erheblich leichter bei feinerem Korn, noch leichter bei pulverigem Materiale, am leichtesten im allgemeinen bei Flüssigkeiten, schwieriger wieder bei Gasen. Besondere Schwierigkeiten treten auf, wo die Berührung mit der Luft während der Probenziehung und Zerkleinerung des Musters die Beschaffenheit desselben durch Verdunstung, Wasseranziehung, Oxydation u. s. w. verändern kann. Hier sind dann ganz spezielle Vorsichtsmaßregeln nötig, die an den betreffenden Stellen näher angeführt sind.

Es ist unnötig zu sagen, daß die genaueste Analyse wertlos ist und daß unendliche Irrtümer und Streitigkeiten entstehen müssen, wenn bei der Probenahme gefehlt worden ist; hierauf muß also unbedingt ebensoviel Sorgfalt wie auf die analytische Arbeit im Laboratorium verwendet werden.

Am schwierigsten ist, wie bemerkt, die Probenahme bei stückigem Material und ganz besonders da, wo der wertvolle Bestandteil nur in kleiner Menge und in sehr ungleicher Verteilung darin vorkommt, wie z. B. bei Edelmetallerzen, oder da, wo gewisse, sehr schädliche Verunreinigungen in ebenso ungleicher Verteilung darin enthalten sind. Die hieraus entspringenden Unannehmlichkeiten haben wohl zuerst dahin geführt, daß man erstens für die Probenziehung ganz bestimmte Regeln aufgestellt hat, und daß sich zweitens der Gebrauch eingebürgert hat, in wichtigeren Fällen die Operation der Entnahme der Proben, die Zerkleinerung derselben und die Reduktion auf die dem Chemiker einzuhändigende Substanz kontradiktorisch in Gegenwart von Vertretern beider Parteien oder aber eines von ihnen bestimmten Unparteiischen vorzunehmen. Meist werden mit dem schließlich erhaltenen Durchschnitts-Muster mehrere Flaschen gleichzeitig gefüllt und mit dem Siegel beider Parteien verschlossen.

Die folgenden Vorschriften können natürlich nicht beanspruchen, die schwierige, hier vorliegende Aufgabe in absolut richtiger Weise zu lösen; sie können nur eine Annäherung daran darstellen, tun dies aber wohl in mindestens ebenso guter Weise, wie jede andere irgendwo übliche Weise. Im wesentlichen beruhen sie auf den in des Verfassers „Taschenbuch für die Sodafabrikation“ etc., 3. Aufl., S. 278 ff. enthaltenen Vorschriften, die unter Mitwirkung einer Anzahl erfahrener Fabrikanten entstanden sind, doch sind sie nicht nur ausführlicher, sondern auch durch anderweitige Erfahrungen ergänzt.

In vielen Fällen, namentlich in den organischen chemischen In-

dustrien, aber auch z. B. bei kaustischer Soda, rauchender Schwefelsäure etc. müssen infolge der eigentümlichen Beschaffenheit der betreffenden Substanzen die Proben in ganz bestimmter, nur für den betreffenden Fall gültiger Art gezogen werden. Hierüber findet sich das Nötige nicht in diesem allgemeinen Teile, sondern bei den einzelnen Abschnitten.

A. Grobstückige Materialien.

Hierher gehören Kohlen, Erze für den Hüttenbetrieb, Schwefelkies, Braunstein u. s. w., die meist in ganzen Schiffsladungen, Kanalbooten oder Eisenbahnwagen abgehen und ankommen. Die kontradiktorische Probenziehung erfolgt bei Wassertransport in der Regel im Ankunftshafen, bei der Überladung auf Eisenbahnwagen oder, falls die Fabrik oder Hütte das Gut an ihrem eigenen Landungsplatz empfängt, auf diesem bei der Entladung in Rollwagen oder andere Transportgefäße. In anderen Fällen muß man die Probenahme bei der Ankunft des Eisenbahnzuges in der Fabrik vornehmen, ehe oder während das Material ausgeladen wird. In allen diesen Fällen wird die Probenahme zweckmäßig mit dem Verwiegen verbunden. Die Probenziehung aus einem schon ausgeladenen großen Haufen von stückigem Material ist immer eine sehr unsichere Sache und sollte möglichst vermieden werden. Abgesehen von den allgemeinen, auch bei den oben erwähnten Arten der Probenziehung unvermeidlich auftretenden Schwierigkeiten kommen im letzteren Falle noch zwei neue hinzu: erstens die Veränderung des Wassergehaltes durch Verdunstung, Einregnen, Senkung des Wassers nach unten u. s. w., zweitens das Vorrollen der gröberen Stücke, welches die Masse noch ungleichartiger als sonst macht.

Man muß von Materialien der hier in Frage stehenden Art um so größere Proben entnehmen, je größer und ungleichmäßiger die Stücke sind. Vor allem muß darauf gesehen werden, daß das Verhältnis zwischen den stückigen Teilen und dem fast nie fehlenden feineren Pulver in der zunächst zu erhebenden großen Probe so gut wie irgend möglich repräsentiert ist, da häufig eine wesentliche Verschiedenheit in der Qualität zwischen den gröberen und feineren Teilen besteht.

Wenn die Stücke nicht über Billardkugelgröße hinausgehen und einigermaßen gleiche Dimensionen haben, so genügt es, von jeder Fördereinheit[1]) mittels einer etwa 5 kg fassenden Schaufel eine Probe herauszunehmen. Bei gröberem und in jedem Falle bei ungleichmäßigem Korn

[1]) So wollen wir die vom Krane gehobenen Förderkübel, Rollwagen oder sonstigen Gefäße nennen, in denen das Material aus dem Schiffsraum oder sonstwie zur Wage oder auf den Lagerplatz transportiert wird.

ist es vorzuziehen, von Zeit zu Zeit eine ganze Fördereinheit, z. B. den zehnten oder zwanzigsten Wiegekübel, auf einen besonderen Raum zu stürzen, wo sich das ganze Durchschnittsmuster ansammelt. Hierbei muß, wie oben bemerkt, möglichst Sorge getragen werden, das Verhältnis zwischen grobem und feinem Material in dem Durchschnittsmuster möglichst richtig wiederzugeben.

Das Durchschnittsmuster wird nun zunächst gröblich, d. h. etwa auf Walnußgröße, zerkleinert. Je nach den Umständen wird man dies durch Handarbeit oder durch eine mechanische Vorrichtung (etwa ein Stachelwalzwerk oder einen Steinbrecher) vornehmen, muß aber jedenfalls Sorge tragen, daß alle gröberen Stücke mit zerkleinert werden, auch wenn dies etwas Mühe machen sollte. Das zerkleinerte Gut wird durch mehrmaliges Hin- und Herschaufeln gründlichst durchgemengt, dann in einen flachen Haufen ausgebreitet und aus diesem ein kleineres Muster entnommen. Zu diesem Zwecke schneidet man am besten zwei sich rechtwinklig kreuzende Streifen durch die ganze Masse durch heraus und fügt dazu vier kleinere Posten aus der Mitte der entstehenden Quadranten. Die Gesamtmenge dieses verkleinerten Musters muß mindestens 10—12 kg betragen; bei sehr ungleichartigem Material muß man erheblich darüber noch hinausgehen, und gerade bei dieser Operation muß man die oben geschilderte Vorsicht zur Erzielung eines wirklichen Durchschnittsmusters ganz besonders anwenden. Man wird dann manchmal gezwungen sein, die oben beschriebene Operation zu wiederholen, indem man das erste größere Muster in einen konischen Haufen zusammenschaufelt, wieder flach ausbreitet und nun wieder wie oben zwei sich rechtwinklig kreuzende Streifen und etwas aus den Ecken herausticht.

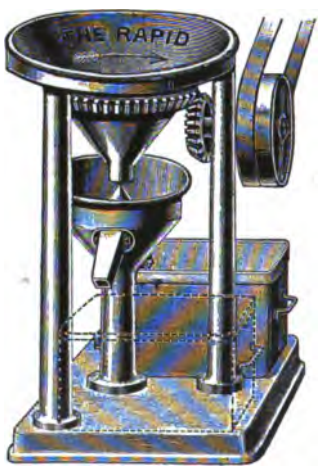
Um die Probenahme leichter und zuverlässiger zu gestalten, sind verschiedene mechanische Probenzieher konstruiert worden. Von diesen sei hier nur der in England viel eingeführte „Rapid Sampler" von P. Clarkson (Sutton, Surrey) in Fig. 1 (a. f. S.) gezeigt. Das ihm zu Grunde liegende Prinzip ist dies: eine große Zahl von Spiralen aus dem durch den Apparat hindurchgehenden Materiale herauszuschneiden, wobei man die Gewichtsverhältnisse beliebig regulieren kann. Man kann diese Maschine für Flüssigkeiten, Pulver, körnige oder stückige Substanzen verwenden. Sie eignet sich auch sehr gut zum gleichmäßigen Verteilen eines Musters auf mehrere Probeflaschen (s. u.). Ausführliche Beschreibung: Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, 214.

Das so erhaltene reduzierte Muster wird nun weiter zerkleinert. Man kann sich hierzu auch wieder einer mechanischen Vorrichtung bedienen, aber nur dann, wenn diese auf vollständigste Reinigung nach jedem Gebrauche eingerichtet ist. Meist wird wohl aber hier mit der

Hand gearbeitet. Das Nächstliegende ist das Zerstoßen in einem großen Eisenmörser. Dies ist jedoch nicht die beste Methode, denn das völlige Herausbringen des Pulvers aus dem Mörser ist nicht ganz leicht ohne Verlust zu bewerkstelligen. Dadurch wird nicht nur die Gleichförmigkeit des Musters beeinträchtigt, sondern es können auch leicht unbemerkt Teile in dem Mörser zurückbleiben und das nächste Muster verunreinigen. (Vgl. über Zerkleinerungsvorrichtungen den nächsten Abschnitt.)

Mehr zu empfehlen ist daher die Anwendung einer dazu besonders hergestellten flachen Gußeisenplatte von 0,8 bis 1 m im Quadrat mit aufstehendem Rande von 5—10 cm Höhe, der an einer Stelle unterbrochen ist, um das Pulver leichter herabkehren zu können. Diese

Fig. 1.



Platte sollte, um nicht leicht zu zerbrechen, 20—25 mm stark und ganz massiv und horizontal gebettet sein. Das auf höchstens Walnußgröße reduzierte Muster wird auf dieser Platte mittels eines schweren Handhammers weiter zerkleinert, das Probegut von Zeit zu Zeit durch ein Sieb von 3 mm Maschenöffnung geschüttet und das darauf zurückbleibende Grobe immer wieder mit dem Hammer behandelt, bis schließlich alles durch das Sieb gegangen ist. Dabei kann man mit weit größerer Sicherheit als in einem Mörser auf völlige Reinlichkeit achten.

Die so erhaltenen 10—12 kg (oder mehr) werden nun wieder flach ausgebreitet und daraus durch gründliches Durchmischen und Ausstechen von sich kreuzenden Streifen etc. ganz wie oben ein nochmals reduziertes Muster von 1—2 kg hergestellt. Dieses wird nochmals durchgemischt und daraus die den Parteien, bezw. deren Chemikern zuzustellenden

Einzelmuster entnommen, am besten in folgender Weise. Drei, vier oder mehr weithalsige Flaschen (Pulvergläser) von 100—200 ccm Inhalt werden auf einem Bogen Papier ganz dicht nebeneinander aufgestellt; man entnimmt dem reduzierten Muster eine Handvoll und führt die Hand so über die Gläser hinweg, daß etwas von der Substanz in jedes der Gläser fällt. Dies wiederholt man, bis die Gläser ganz gefüllt sind. Die Manipulation mit der Hand ist sicherer als diejenige mittels einer kleinen Schaufel u. dgl., wobei das Gröbere immer vorrollt und zuviel davon in die vorderen Gläser gelangt.

Wenn die Gläser gefüllt sind, werden sie sofort mit gut schließenden Korken verstopft, die man dicht über dem Flaschenhalse abschneidet und gut versiegelt. Dabei wird bei kontradiktorischer Probenahme das Siegel beider Parteien in der Art angebracht, daß man ohne dessen Verletzung den Kork nicht herausziehen kann.

Das Zerkleinern, Durchmischen und Füllen der Flaschen muß so schnell als möglich vorgenommen werden, um zu vermeiden, daß aus feuchter Ware Wasser verdunstet oder daß umgekehrt Wasser (unter besonderen Umständen auch Sauerstoff oder Kohlensäure) aus der Atmosphäre angezogen wird.

Der Laboratoriumschemiker übernimmt die versiegelten Flaschen, notiert das (natürlich unverletzt vorzufindende) Siegel und die angeklebte Aufschrift, öffnet die Flasche, schüttet deren Inhalt auf Glanzpapier, mischt schnell durch und entnimmt zunächst, wo es auf Bestimmung der Feuchtigkeit ankommt, zu diesem Zwecke ohne weiteres Pulvern ein hinreichend großes Muster, bis zu 100 g. Der Rest wird weiter gepulvert, bis alles durch ein Sieb von 1 mm Maschenöffnung hindurchgegangen ist. Bei weicheren Substanzen kann man hier Porzellanmörser, bei härteren Stahlmörser verwenden. Für Schwefelkiese würden z. B. die ersteren nicht passend sein, weil sie an so harte Substanzen etwas abgeben und das Muster verunreinigen können; umgekehrt ist für Braunstein das feinere Pulvern in Eisengefäßen nicht dienlich, weil dabei etwas metallisches Eisen in die Probe übergehen kann.

Aus dem durch das 1 mm-Sieb Hindurchgegangenen werden schließlich, selbstverständlich immer wieder nach gutem Mischen, einige Gramm entnommen und mittels eines Achatmörsers (in besonderen Fällen kann man auch einen Stahlmörser anwenden) auf den für die Analyse notwendigen Grad der Feinheit gebracht.

Da bei dem letzten Zerkleinern eine Veränderung des Feuchtigkeitsgrades fast ganz unvermeidlich ist, so wird das letzte Muster entweder vor der Analyse im Trockenschrank (eventuell im Exsikkator) getrocknet und dann trocken abgewogen, oder aber die Feuchtigkeit wird in einem Teile davon besonders bestimmt, ein anderer direkt aufge-

schlossen u. dgl. und die Resultate auf Trockensubstanz berechnet. Für die Angabe des Feuchtigkeitsgehaltes im Analysenbericht ist nicht dies, sondern die Bestimmung der Feuchtigkeit in der grobzerkleinerten Substanz (S. 12) zu verwenden.

B. Rohmaterialien im Zustande von Pulver, Grus u. s. w.

Hierzu gehören Erze im Zustande von Schliech, Kochsalz, Kalisalze u. dgl. und viele andere anorganische und organische Rohmaterialien der Technik. Man kann hier meist eine vereinfachte Art der Probenziehung anwenden, etwa in der Art, daß man mittels eines etwa $^1/_2$ kg fassenden Schöpflöffels aus jeder „Fördereinheit" eine Probe entnimmt, bei Eisenbahnwagen mehrere Proben von verschiedenen Stellen (vorn, mitten, hinten). Die Einzelproben werden alle in ein Faß gegeben und bedeckt gehalten. Nach Beendigung der Abnahme stürzt man den Inhalt des Fasses auf einer ebenen, reinen und harten Fläche aus, breitet ihn flach aus, schaufelt die Masse zu einem kleinen Haufen im Mittelpunkt zusammen, indem man ganz regelmäßig ringsherum geht, breitet diesen Haufen von neuem flach aus und entnimmt eine Probe von etwa einem Viertel der Masse, indem man (wie S. 11) zwei sich rechtwinklig kreuzende Streifen mit der Schaufel heraushebt und etwas aus der Mitte der übrigbleibenden Quadranten hinzufügt. Mit dieser Masse verfährt man von neuem in derselben Weise, sodaß man auf eine Menge von nicht über 2 kg kommt, die man nach gutem Durchmischen in der S. 13 beschriebenen Weise auf die den Analytikern zu überweisenden Probegläser verteilt.

Bei in Kisten, Fässern, Säcken u. dgl. ankommenden Rohmaterialien kann man meist in der unter C. zu beschreibenden Weise verfahren; in der Tat sind ja außerordentlich häufig die Endprodukte der einen Industrie die Ausgangsprodukte für eine andere.

C. Chemische Produkte in pulverförmigem Zustande.

Wenn diese lose verladen sind, also in Schiffsgefäßen, Eisenbahnwagen oder Karren, so zieht man die Probe wie bei B.; doch wird auch hier besser der Probestecher (a. f. S.) zu Hilfe genommen, der noch mehr zur Anwendung kommt, wenn man Proben aus Lagerräumen oder aus Fässern oder Säcken entnehmen muß. Bei den letzteren wird es häufig vorgezogen, jedes fünfte, zehnte oder zwanzigste Faß (oder Sack), entsprechend der Größe der Sendung und der Wahrscheinlichkeit einer ungleichmäßigen Beschaffenheit, zu öffnen und eine Probe mittels des Schöpflöffels herauszunehmen; doch muß man darauf achten, daß die äußeren und oberflächlichen Teile infolge der Einwirkung der Luft

(oder auch durch betrügerische Manipulation!) eine von der des Inneren mehr oder weniger abweichende Beschaffenheit haben können. Selbst nach Öffnen der Fässer u. dgl. ist deshalb die Anwendung des Probestechers immer sicherer.

Die gewöhnliche Form desselben ist in Fig. 2 gezeigt[1]). „Er ist ein langer, innen hohler und an einer Seite durch eine Längsspalte offener Bohrer aus starkem Eisenblech, welcher oben mit einem Handgriff versehen ist und unten in eine scharfe Spitze ausgeschmiedet ist.

Fig. 2.

Die Anwendung des Probestechers ermöglicht es, daß man durch die ganze Schicht der Substanz hindurch aus jeder Höhenlage eine Probe nehmen kann. Nimmt man die Probe von Säcken oder Fässern, so sticht man nur einmal in den betreffenden Sack oder das betreffende Faß. Hat man dagegen von einem im Magazine u. s. w. lagernden großen Haufen eine Probe zu nehmen, so muß man natürlich den Probestecher an verschiedenen Stellen (je nach der Größe des Haufens etwa 6—12 mal) einsenken."

Man übersehe nicht, das Instrument beim Einsenken in die Haufen oder Fässer u. s. w. um seine Achse zu drehen.

„In dieser gewöhnlichen Form hat der Probestecher verschiedene Mängel. Will man beispielsweise mit ihm Zuckerproben entnehmen, so mag diese Stecherkonstruktion zwar für gewöhnliches erstes Produkt und selbst auch für gut abgeschleuderte Nachprodukte vollauf genügen, dagegen dürften feuchte, sirupöse Rohzucker, mit diesem Stecher bemustert, oft kein verläßliches Durchschnittsmuster geben, da gerade am untersten Teile des Stechers die Zuckersäule beim Herausziehen desselben reißen wird. Nun aber kann dies gerade, je nachdem der Sack aufgestellt wird oder liegt, der feuchteste, sirupreichste oder aber auch der bestabgezogene Teil des Sackinhaltes sein. Bei der Probenahme von Sand- und Krystallzucker aber wird oft gar kein Zucker im Stecher bleiben."

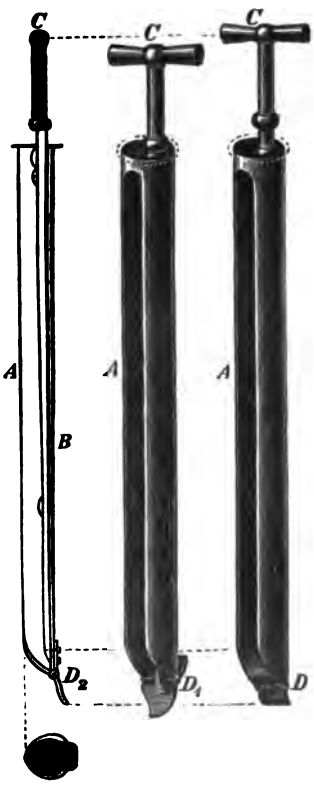
Zur Vermeidung dieser Übelstände hat Gawalowski (Öst. Z. Zuckerind. 1888, Heft V) einen Probestecher konstruiert, den Böckmann aus längerem eigenen Gebrauche bestens empfehlen kann.

„Dieser Probestecher (Fig. 3) besteht aus einer Metallrinne *A*, welche bei *B* eine Metallführung passend eingelötet hat, in welcher ein stählerner, vierkantiger oder dreikantiger Stab gleitet, der oben in eine Handhabe (*C*) endigt. Die Klappe am unteren Teile der Stechrinne ist mittels eines Gelenkbandes (Scharniers) derart beweglich, daß

[1]) Die in Anführungszeichen eingeschlossenen Sätze sind der dritten Auflage des Böckmannschen Werkes entnommen.

sie bei Stellung II dem Zucker etc. den Eintritt von unten nach oben in *A* gestattet, dagegen bei Stellung III das Herausfallen des gestochenen Zuckermusters aus *A* verhindert. Schiebt man den Stecher in die Zuckermasse etc., so gleitet der Stab *C* derart nach abwärts, daß durch diesen die Klappe in der Lage II fixiert wird. Zieht man sodann den Stecher heraus, so desarretiert der Stab *C* die Klappe und diese schließt sich infolge des daran außen befindlichen Ansatzes, auf welchen die Zuckermasse etc. des Sackes drückt."

Fig. 3.



„Der Gawalowskische Stecher funktioniert automatisch und kann man demnach schnell und sicher, nur mit einem Handgriff, Proben aus den Kolli entnehmen. Derartige, aus Kupfer oder auch aus beliebigem anderen passenden Metall elegant hergestellte Stecher sind samt zugehörigem Futteral von Franz Indra, Brünn, zu beziehen."

Empfohlen wird auch der Probestecher von Angerstein (D.P. 26680): ein röhrenförmiges, im unteren Teile halbgeöffnetes und ganz unten in eine Spitze auslaufendes Instrument, mittels dessen man Muster aus dem Inneren des Gefäßes ohne Beimischung der oberen veränderten Schichten ziehen kann.

Wie man auch die Einzelproben entnommen haben möge, so muß man sie zunächst in eine Kiste, bei irgend veränderlichen Substanzen in ein großes, dazwischen hinein immer wieder zu verstöpselndes Pulverglas schütten, bis man alles zusammen hat. Dann schüttet man den ganzen Inhalt des Gefäßes auf einen großen Papierbogen, mischt gründlich durch, zerdrückt etwa vorhandene Klumpen mit einem Spatel, nimmt, wenn die Masse zu groß ist, in der S. 11 beschriebenen Weise eine kleinere Durchschnittsprobe und füllt damit die bereitstehenden Analysenflaschen, wie S. 13 angegeben. Auch für das Verkorken und Versiegeln gelten dieselben Regeln.

Bei Chlorkalk, Pottasche und anderen an der Luft schnell veränderlichen Substanzen muß man das die Einzelproben aufnehmende

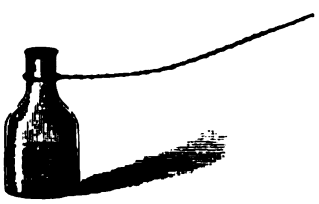
Pulverglas gut verschlossen halten und nur immer im Augenblicke der Zugabe einer neuen Portion öffnen. Das Mischen und Verteilen auf die Analysenflaschen muß so schnell wie möglich vorgenommen werden.

D. Flüssigkeiten.

Bei dünnflüssigen Flüssigkeiten ist die Probenahme eine sehr leichte Aufgabe; bei dickflüssigen kann sie schon schwieriger sein, und recht schwierig ist sie bei zähen, sirupartigen oder noch dickeren Substanzen und bei breiförmigen Gemischen. Oft genug kommt es auch bei eigentlichen Flüssigkeiten vor, daß deren Zusammensetzung in größeren Behältern bei den verschiedenen Horizontalschichten sehr abweicht.

Wo man z. B. schon infolge des Schüttelns beim Transport, oder noch aus anderen Umständen des Falles annehmen darf, daß der Inhalt jedes einzelnen Gefäßes ein gleichförmiger ist, wird man aus dem fünften, zehnten oder zwanzigsten Fasse oder Korbflasche u. dgl. je eine kleine Probe mittels eines Hebers oder in sonst beliebiger Weise herausnehmen und durch Zusammengießen und Schütteln ein Durchschnittsmuster herstellen. Sehr einfach ist die Probenahme beim Entleeren kleinerer Transportgefäße in einen größeren Behälter; man braucht dann nur ein offenes Fläschchen unter den Faßspund oder Hahn oder die Öffnung der Korbflasche zu halten, am besten mittels eines Drahtes (Fig. 4).

Fig. 4.



Im Falle großer Behälter, bei denen die verschiedenen Schichten abweichende Qualität haben können, senkt man ein oben und unten verengertes Glasrohr von passender Länge, also eine Pipette, langsam in die Flüssigkeit ein, so daß man davon einen Durchschnitt über die ganze Tiefe des Gefäßes bekommt. In manchen Fällen wird man hierzu ein mit einer Art von Ventil versehenes Eisenrohr verwenden können.

„Hat man aus einer sehr großen Menge Flüssigkeit die Probe zu nehmen (z. B. aus einem 10—15 000 Kilo fassenden Zisternenwaggon oder aus einem 100—200 000 Kilo fassenden großen Sammelreservoir), so muß man die Probenahme mit der Glaspipette resp. mit einem

langen eisernen, unten mit einer Klappe versehenen Rohr mehreremal wiederholen."

„Gawalowski (Öst. Chem. u. Techn. Z. 6, 197) hat auch für flüssige und halbflüssige Substanzen einen zweckmäßigen Probestecher konstruiert. Dieser besteht aus zwei ineinander liegenden eisernen, unten geschlossenen Zylindern, die je mit einem ziemlich breiten Längsschlitz versehen sind und durch einen Bajonettverschluß in einer solchen Verbindung mit einander stehen, daß man durch eine einfache Drehung die beiden Längsschlitze zur Koinzidenz bringen oder umgekehrt einen nach außen hermetisch abgeschlossenen Hohlzylinder aus ihnen bilden kann. Das Instrument, welches lang genug ist, um sämtliche Schichten eines großen Fasses durchdringen zu können, und oben mit einem Griff versehen ist, wird geschlossen eingeführt und dann in der Flüssigkeit geöffnet, wobei gleichmäßig aus allen Höhenschichten Flüssigkeit eindringt. Nun schließt man den Zylinder, zieht ihn heraus und entleert ihn zunächst in ein flaches Gefäß."

„Für die Probenahme der flüssigen Zwischenprodukte des Betriebes sind an den betreffenden Apparaten Hähne oder Ventile angebracht, durch die man beliebig oft Proben holen kann. Will man jedoch eine Durchschnittsprobe haben, welche aus einer Summe fortwährend ohne Unterlaß genommener Einzelproben besteht, so wendet man die sogen. Tropfflaschen an. Es sind dies große, zirka 50 Liter haltende Korbflaschen, in welche die betr. Flüssigkeit ununterbrochen tropfenweise einfließt. Den Zufluß reguliert man mittels eines Ventiles und das tropfenweise Zufließen wird dadurch bewerkstelligt, daß man mittels Kautschukschlauchverbindung ein Glasrohr einschaltet, welches an seinem oberen Ende innen einen schmalen Kautschukring trägt, in welchem ein kleines zu einer feinen Spitze ausgezogenes Glasröhrchen steckt."

„Gute Durchschnittsproben von Abflußwässern u. dgl. erhält man durch Anwendung eines in der betreffenden Flüssigkeit sich drehenden Wasserrades, welches ununterbrochen kleine Proben der Flüssigkeit einem Reservoir, welchem die Durchschnittsprobe entnommen wird, zuführt."

„Erwähnt sei hier noch, daß man stark konzentrierte Flüssigkeiten, bei welchen etwaige Fehler beim Abmessen schon sehr ins Gewicht fallen, oft nicht direkt zu der Analyse verwendet, sondern daß man sie zuerst auf ein gewisses Volumen verdünnt (z. B. 1, 10 oder 20 ccm zu 100, 200, 500 oder 1000 ccm) und von dieser verdünnten Flüssigkeit einen aliquoten Teil nimmt."

Einfacher ist es aber in vielen Fällen, die konzentrierte Flüssigkeit mittels einer genauen Pipette, z. B. einer in $^1/_{100}$ ccm eingeteilten 1 ccm-Pipette abzumessen.

E. Gase.

Die Probenahme von Gasen, welche entweder Endprodukte (z. B. Leuchtgas) oder Betriebsprodukte sein können (letzteres ist der weitaus vorwiegende Fall), wird in dem Abschnitte: „Technische Gasanalyse“ und bei den einzelnen in Frage kommenden Industrien beschrieben werden.

Das Sammeln, Auswechseln und Aufbewahren der Proben[1]).

„In Fabriken mit kontinuierlichem Betriebe hat man sich für jedes im Laboratorium unter analytischer Kontrolle stehende Betriebsprodukt drei Flaschen zu halten, wovon eine für die Nachtschicht und zwei für die Tagschicht bestimmt sind.“

„Das Sammeln der Proben in der Fabrik erfolgt in der Regel durch einen hierfür besonders angestellten Arbeiter, welcher in der Regel außerdem noch andere Funktionen zu verrichten hat. Dieser Arbeiter holt morgens nach 6 Uhr in den Fabrikräumen die an den verschiedenen Plätzen zerstreuten Nachtprobeflaschen, resp. er hat auch dieselben zu füllen, wenn dies nicht schon geschehen ist. Sämtliche Flaschen werden in den hölzernen „Probekasten“ gestellt, welcher eine große Anzahl einzelner Fächer enthält, und in das Laboratorium getragen. Nehmen wir an, es sei am 6. Dezember morgens 7 Uhr. Die Laboratoriumsjungen beginnen nun die soeben gebrachten Nachtproben vom 5. auf den 6. Dezember, sowie die am 5. Dezember abends vor 6 Uhr gebrachten Tagproben des 5. Dezember zu untersuchen. Abends holt der Probesammler wieder die morgens gebrachten Nachtproben und die vor 24 Stunden gebrachten Tagproben, während er gleichzeitig die Tagproben vom 6. Dezember bringt.“

„Diese Proben werden zweckmäßig auf einem mehrere Fächer enthaltenden Flaschengestell aufbewahrt. Es werden also über Nacht nur die abends gebrachten Tagproben, des folgenden Tages dagegen außerdem noch die morgens gebrachten Nachtproben auf dem Flaschengestelle stehen.“

„Die hier geschilderte Art der Probenahme hat den Übelstand, daß man die Zahlen für die Tagesproben meistens erst volle 24 Stunden später erhält, wodurch in vielen Fällen ein rechtzeitiges korrigierendes Eingreifen in den Betrieb unmöglich gemacht wird. Man kann deshalb die Einteilung auch so machen, daß man die Tagesproben nur von 6 Uhr morgens bis etwa 2 Uhr nachmittags und die Nachtproben von da ab bis den anderen Morgen 6 Uhr nehmen läßt. Man erhält dann

[1]) Nach Böckmann.

mittags die Resultate der letzten Nacht und abends die Zahlen desselben Tages. Freilich hat auch diese Art der Probenahme ihre Schattenseite, indem beinahe die Hälfte des Tages zur Nacht gerechnet wird und man deshalb die nachmittags im Betriebe vorfallenden Unregelmäßigkeiten weniger leicht kontrollieren und auf ihre Urheber zurückführen kann."

„Diese Schichtproben sind demnach Eintagsfliegen. Ihre Existenz hört nach 12 resp. nach 24 Stunden auf. Anders dagegen verhält es sich mit den Proben, welche die Untersuchung der Rohmaterialien und der Endprodukte betreffen. Diese werden meist mit Sorgfalt einen oder einige Monate (nicht selten versiegelt) aufbewahrt, damit die Fabrik auf Grund dieser Proben ihre Rechte als Käufer oder Verkäufer geltend machen kann. Tag der Probenahme, Name des Verkäufers resp. Käufers, gefundener Prozentgehalt des oder der maßgebenden Bestandteile, Gewicht und Art der Verpackung (Säcke, Fässer) und Nummer werden auf den Etiketten, sowie in ein besonderes Büchlein aufgeschrieben."

II. Allgemeine Operationen im Laboratorium[1]).

A. Zerkleinern der Substanz.

Hierüber ist, soweit es bei der Reduktion eines grossen Durchschnittsmusters auf ein kleineres in Frage kommt, schon gesprochen worden. Die Zerkleinerung wird je nach den Umständen des Falles in sehr verschiedener Weise ausgeführt und bis zu sehr verschiedenem Grade fortgesetzt.

Zum groben Pulverisieren von harten Körpern (Erzen und diesen darin analogen Substanzen) eignen sich da, wo die Berührung mit Eisen nicht schädlich ist, Eisenmörser mit Stößel, die von 1 bis 20 l und darüber fassen.

Eine gute Mörservorrichtung zeigt Fig. 5. Statt der Keule ist hier ein, in einem am Boden angegossenen Zapfen geführter, schwerer, fast kugelförmiger Körper vorhanden, der durch eine Kurbel im Kreise herumgeführt wird und leicht herausgehoben werden kann.

Bei fein stäubenden Körpern wird der doppelte Übelstand der Belästigung des Operierenden und des Substanzverlustes dadurch vermieden, daß man um den Rand des Mörsers eine Art Sack bindet, der sich oben verengert und dort um das Pistill festgebunden ist. Bei ge-

[1]) Sehr beherzigenswerte Bemerkungen über die nicht-chemische Seite der Einrichtung von analytischen Fabriklaboratorien macht H. Benedict in Zsch. angew. Ch. 1902, 78.

sundheitsschädlichen Substanzen ist diese Vorsicht besonders anzuempfehlen.

Es ist fast immer nötig, die im Mörser befindliche Masse von Zeit zu Zeit durch ein Sieb zu treiben und den groben Rückstand für sich zu pulvern.

Fig. 5.

Fig. 6.

Für sehr harte Erze u. dergl. kann man mit großem Vorteil eine den mechanischen Steinbrechern (Quetschwerken) nachgeahmte Vorrichtung benutzen, die in Fig. 6 mit zurückgeschlagenem Deckel gezeigt ist. Wenn es sich nur um kleine Mengen handelt, benutzt man den bekannten Stahlmörser der Laboratorien, der für Fälle, wo ein Stäuben vermieden werden soll, oben mit einer aufgeschraubten Messingkappe versehen wird.

Mangels eines Stahlmörsers kann man sich oft in folgender Weise helfen. Man wickelt die Stückchen der Substanz in zähes, nicht leicht faserndes Papier ein und bearbeitet dieses Packet mit einem schweren

Hammer auf einer harten Unterlage. Dabei geht allerdings ein wenig der Substanz verloren, die sich in das Papier so hineinschlägt, daß man sie nicht gut ohne Mitnahme von Fasern herauslösen kann.

Weniger harte Substanzen pulverisiert man meist in Mörsern oder Reibschalen aus Porzellan oder Steingut, die an härtere Körper etwas von ihrer Masse abgeben würden. Auch kaffeemühlenartige Apparate werden aus diesem Material angefertigt, ebenso wie aus Eisen.

In größeren Fabriken, wo häufig ein und dieselbe Art von Substanz gepulvert werden muß, wendet man mechanische Zerkleinerungsapparate an, wie kleine Kugelmühlen, glatte, geriffelte oder Stachel-Walzwerke, Apparate von Kaffeemühlen-Form, kleine Kollergänge u. dergl.

Für die Zerkleinerung von zähen Substanzen und für solche von ganz unregelmäßiger Form müssen häufig besondere Apparate angewendet werden, die bei den betreffenden Kapiteln beschrieben sind. Hier können Zerschneideapparate nach dem Prinzip der Häckselmaschinen, Kaffeemühlen, Stachelwalzen u. s. f. passend sein.

Für alle Zerkleinerungsapparate ohne Ausnahme gilt die Regel, daß sie in allen ihren Teilen für eine gründliche Reinigung zugänglich sein sollen und eine solche auch wirklich regelmäßig erfahren.

Das feine Pulverisieren für die Analyse selbst wird je nach der Beschaffenheit der Substanz in Mörsern von Achat, Porzellan oder Stahl vorgenommen, wie aus der allgemeinen Analyse bekannt, und wird in der Regel mit Beuteln durch Seidengaze (Müllergaze) verbunden.

B. Abwägen.

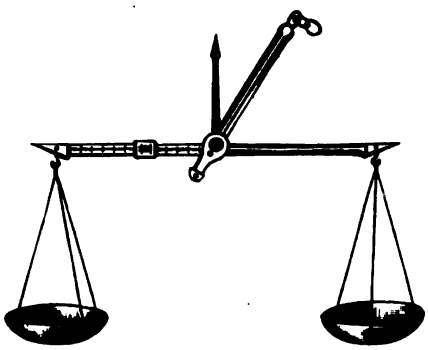
In keinem Laboratorium darf natürlich eine richtige Analysenwage fehlen, mit der man in frisch justiertem Zustande bis auf 0,1 mg ablesen kann. (Über die noch feineren Probierwagen für Edelmetalle wird an passendem Orte berichtet werden.) Über die Prinzipien des Wägens, die Justierung der Gewichte u. s. w. vgl. Treadwell, Quant. Anal., 2. Aufl., S. 8 ff. Daneben hat man natürlich gröbere und feinere Wagen für größere Substanzmengen, namentlich die sog. Tarierwagen, die meist ohne Glaskasten angewendet werden. Für viele Fälle ist eine (schon mit Glaskasten versehene) Mittelqualität von Wage sehr bequem, die noch 1 mg abzulesen gestattet und namentlich dazu dient, etwas größere Mengen von Substanz abzuwägen, die man dann zu einem bestimmten Volum auflöst, von dem man einen aliquoten Teil für die Analyse herausnimmt.

Für Zwecke, bei denen eine noch geringere Genauigkeit ausreicht, sind sehr bequem die bekannten Handwagen der Apotheker mit Horn-

schalen, die an Seidenschnüren hängen, und in denen die Substanz direkt in der Schale abgewogen wird. Eine ungemein handliche Form dieser Wagen zeigt Fig. 7. Hier ist der eine Wagebalken in 100 Teile abgeteilt und ein Gleitgewicht gestattet ohne weiteres, Hundertstel von Gramm bis zu einem ganzen Gramm abzuwägen, während für größere Mengen noch gewöhnliche Gewichte in die dazu gehörige Schale gelegt werden.

Solche Handwagen werden meist nur für Belastungen bis auf ca. 30 g und eine Genauigkeit von 10 mg angewendet; doch gibt es auch solche für 100 g und darüber.

Fig. 7.



„Beim Gebrauche dieser Handwagen faßt man sie oben an der Handhabe und hält sie so, daß die Seidenschnüre straff angezogen sind und die Schalen der Wage eben noch auf der Tischplatte ruhen. Indem man nun die Wage langsam etwas in die Höhe hebt, erkennt man leicht, ob sie im Gleichgewicht ist. Im anderen Falle stellt man dies durch kleine Papierstücke, Schrote, Tariergranaten u. dgl. m. her. Die abzuwägende Substanz bringt man stets unmittelbar auf die Schale. Erlaubt dies die physikalische Beschaffenheit der Substanz nicht, so muß man sie auf einer einfachen chemischen Tarierwage abwiegen. Zum Abwägen in Bechergläsern, Uhrgläsern u. s. w. eignen sich die Handwagen nicht gut. Ihr Vorteil liegt gerade in der außerordentlich raschen direkten Abwägung trockener Substanzen, welche sie ermöglichen."

Zum Eichen der Literkolben und für viele andere Zwecke sollte man eine Tarierwage besitzen, die man bis 2 kg belasten kann und die dabei noch für 50 mg einen Ausschlag gibt. Auf dieser können sogar für manche analytische Zwecke Wägungen vorgenommen werden, z. B. für Feuchtigkeitsermittelung von Kohlen, Koks, Salz u. s. w., wobei man 100 g und mehr abwägt.

„Einerlei, welche Wage man benutzt, so ist ein möglichst rasches Abwägen stets anzustreben. Denn wie sollten die nötigen zahlreichen täglichen Analysen gemacht werden, wenn man für jede Abwägung 5 oder 10 Minuten brauchte?“

„Man hat deshalb mancherlei einfache Kunstgriffe. Wägt man auf der feinen chemischen Wage ab, so bedient man sich möglichst nur solcher Tiegel, Uhrgläser, Bechergläser u. s. w., deren Gewicht man bis auf etwa 1—2 mg im voraus kennt. Man schreibt dieses Gewicht ein für allemal mit dem Diamanten auf das betr. Glasgefäß, oder man bezeichnet die Gefäße mit fortlaufenden Nummern und vermerkt die den einzelnen Nummern entsprechenden Gewichte in dem Analysenbuch oder auf einer neben der Wage liegenden Tafel. Oft kennt man auch das Gewicht von häufig benutzten Gefäßen (z. B. von Platintiegeln oder den am meisten benutzten Uhr- oder Bechergläsern) auswendig. In den meisten Fällen also wird es sich um keine eigentliche Wägung, sondern nur um eine Korrektion des Gewichtes innerhalb der Grenzen weniger Milligramme handeln.“

Fig. 8.

Sehr bequem ist es, wenn sehr häufig in einem und demselben Gefäße abgewogen werden muß, sich dafür aus Kupfer-, Nickel-, Aluminiumblech u. dgl. eine Tara zurechtzuschneiden, die einfach auf die andere Wagschale gelegt wird. Selbstverständlich muß diese Tara öfters verifiziert werden. Sogar für Platintiegel bei Gewichtsanalysen kann man dieses sehr zeitersparende Verfahren bei gehöriger Umsicht anwenden.

Wenn man nicht in der Hornwagschale selbst abwägt, so benutzt man für veränderliche Substanzen verstöpselte Wägegläschen, am besten solche, die auf der Wagschale stehen können, sonst aber kleine Bechergläschen, Uhrgläser u. dgl. Sehr bequem sind die aus Glas, Aluminiumblech u. dgl. angefertigten Wägeschalen (Fig. 8), aus denen man die Substanz leicht ausschütten kann. Oft genügt Glanzpapier. In allen Fällen liegt auf der anderen Wagschale schon die betreffende Tara, die man nur verifiziert.

Ferner ist es in Fabriklaboratorien außerordentlich bequem, die sehr häufig vorkommenden Gewichtsmengen durch ein einziges Gewicht zu repräsentieren, das man sich aus Aluminium- oder Nickelblech u. dgl.

herstellt und durch Abfeilen justiert. Um z. B. bei Chlorkalkanalysen nach der S. 26 zu gebenden Vorschrift ohne Umrechnung an der Bürette gleich Prozente von bleichendem Chlor ablesen zu können, muß man stets 7,090 g Chlorkalk abwägen und wird sich dafür ein Stück Blech von genau diesem Gewichte, mit deutlicher Bezeichnung desselben, herstellen, das gleich im Wagenkasten liegen bleibt.

Dr. R. Hase in Hannover hat eine analytische Wage konstruiert, welche mittels eines Hebelsystems das richtige Gewicht gleich bis auf Dezigramm oder selbst Zentigramm genau angibt, sodaß man dann meist nur noch mittels des Reiters genau auszuwägen braucht und mithin ungemein schnell arbeiten kann. Namentlich zeigt sich dies beim Auswägen bestimmter Substanzmengen mittels des Wägeschiffchens, was ohne Arretierung geschieht, bis der Zeiger auf der Skala die gewünschte Gewichtsmenge anzeigt (Z. angew. Chemie 1898, 736).

„Bei dem Abwägen selbst bedient man sich der bekannten kleinen Hornlöffel (oder auch der Löffel aus Porzellan oder Glas). Man merkt sich, ob man ungefähr 2, 3, 4 Löffel u. s. w. nötig hat, um das bestimmte Gewicht zu erreichen. Die tägliche Übung tut hierbei außerordentlich viel und läßt das richtige Gewicht oft auf das erste Mal bis auf wenige Milligramme treffen."

„Das Abwägen von genau 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 g u. s. w. hat den Vorteil der leichten Umrechnung der Analysenresultate auf Prozente, sodaß diese Methode nicht genug empfohlen werden kann und deshalb auch allgemein in den Fabriklaboratorien eingeführt ist."

„Um die abgewogene Substanz von dem Uhrglas, Becherglas u. s. w. in das Zersetzungsgefäß vollständig überzuführen, bedient man sich eines feinen Haarpinsels, dessen Stiel etwa die Größe eines Federhalters hat. Man bringt die Hauptmenge der Substanz durch Klopfen mit dem Pinsel, die letzten Reste durch Auswischen des Glases in das Zersetzungsgefäß."

Wo der Wassergehalt durch Trocknen im Exsikkator bestimmt werden soll, wägt man gleich in derselben offenen Schale ab, die in den Trockenschrank etc. kommen und dann wieder zurückgewogen werden soll. Tiefere Gefäße, wie Bechergläser, sind hier nicht am Platze, weil die Verdunstung des Wassers darin nicht durch Luftwechsel befördert wird. Auch wo man zu glühen hat, kann man die Substanz in der zu benutzenden Platin- oder Nickelschale direkt abwägen, bei geringerem Erfordernis an Genauigkeit sogar in blanken Eisenschälchen.

Eine Korrektion für die Wägung in der Luft ist nach den Ausführungen von Jul. Wagner (Maßanal. Studien, S. 37) weder für das abweichende spez. Gewicht verschiedener Titersubstanzen, noch für die

Verschiedenheit der Ein- und Auswage mit Messing- bezw. Platingewichten erforderlich, da die Fehler unmerklich klein sind.

Eine für viele Fälle in technischen Laboratorien gebräuchliche und sehr empfehlenswerte Art des Abwägens ist die, daß man die dem gesuchten Bestandteile entsprechende Menge (oder unter Umständen ein Mehrfaches desselben) abwägt, was dann gestattet, aus den verbrauchten ccm der Titerflüssigkeit, bei gasvolumetrischen Analysen aus der entwickelten Gasmenge, den gesuchten Prozentgehalt ohne jede Rechnung oder mittels einer einfachen, im Kopfe vorzunehmenden Multiplikation oder Division abzulesen. Wir werden im folgenden viele Beispiele hiervon finden, und sei hier nur je eines davon angeführt. Im Chlorkalk wird das „bleichende Chlor" gesucht und die Penotsche Arsenlösung entspricht hiervon 0,1 Gramm-Molekel, also 3,545 g im Liter oder 0,003545 g pro ccm. Folglich löse ich $20 \times 0{,}3545$ g $= 7{,}090$ g Chlorkalk zu einem Liter, nehme hiervon 50 ccm $= 0{,}3545$ g und titriere dies aus; dann zeigt jedes ccm der Arsenlösung 1 Prozent bleichendes Chlor. Will ich in einem Kalkstein das Calciumkarbonat auf gasvolumetrischem Wege bestimmen, so überlege ich, daß 1 ccm CO_2 (auf 0^0 und 760 mm reduziert) $= 1{,}9594$ mg $CO_2 = 4{,}458$ mg $CaCO_3$. Wäge ich also 0,2229 g des Kalksteins ab, so entspricht jedes ccm des gefundenen Kohlendioxyds immer 2 Prozent $CaCO_3$.

C. Auflösen, Aufschließen, Abdampfen.

In vielen Fällen kann man die Substanz gleich in dem Gefäße abwägen, in dem sie aufgelöst oder aufgeschlossen werden soll. Dies erspart Zeit und verhütet die Möglichkeit eines Substanzverlustes bei der Überführung vom Wägegefäß in das Auflösungs- oder Aufschließungsgefäß. Aber noch wichtiger ist es, das letztere so zu wählen, daß es seinem Zwecke vollkommen entspricht, auch wenn dies die Benutzung als Wägegefäß verhindert.

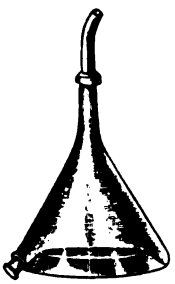
Diese Gefäße sind fast immer darauf einzurichten, daß man sie erwärmen kann. Wo weiter nichts als dies zu beachten ist, genügen Bechergläser, Porzellanschalen u. dgl. Wo aber bei der Operation ein Spritzen eintreten kann, muß einem dadurch entstehenden Verluste vorgebeugt werden. Man verlasse sich nicht darauf, daß ein solcher bei Anwendung recht großer Schalen oder Bechergläser nicht eintreten werde; darin kann man sich sehr täuschen, und zudem verursacht die Anwendung so großer Gefäße andere Unbequemlichkeiten und Ungenauigkeiten. Man nehme also solche Operationen nur in engeren Bechergläsern oder in Erlenmeyer-Kolben vor, die man dabei bedeckt. Hierzu eignen sich gewöhnliche Uhrgläser nicht, weil diese bei stärkerer Dampf-

entwickelung leicht an einer Seite emporgehoben werden und Flüssigkeit dort herausgeworfen werden kann. Man nehme also in der Mitte durchbohrte Uhrgläser oder, was sehr zweckmäßig ist, Trichter mit abgesprengtem Halse (Fig. 9), die man nach der Operation mit wenigen Tropfen Wasser in- und auswendig abspritzen kann.

Fig. 9.

Je weniger Flüssigkeit man bekommt, desto besser, da man dadurch das Abdampfen beschleunigt oder auch ganz vermeiden kann.

Fig. 10.



Das Abdampfen wird, wenn nicht viel einzudampfen ist, am besten im Auflösungsgefäße selbst vorgenommen, vor allem dann, wenn man nicht vorher zu filtrieren braucht und wenn auch eine spätere Fällung und dgl. gleich in demselben Gefäß stattfinden soll. Aber bei größeren Mengen und namentlich wenn man nicht im Kochen konzentrieren kann, sondern langsamer verdampfen muß, kann man nur Gefäße mit größerer,

Fig. 11.

leichtem Luftwechsel ausgesetzter Oberfläche, also Schalen, verwenden. Am besten bringt man über diesen einen Trichter nach V. Meyer & Treadwell (Fig. 10) an, oder man bringt in der von Cl. Winkler an-

gegebenen Weise (Fig. 11) dadurch einen Luftstrom über die Oberfläche der Flüssigkeit hinweg hervor, daß man die Schale vor einem in einen Schornstein führenden Schlitz aufstellt, über dem eine aufklappbare Glasplatte so befestigt ist, daß sie über die Schale hinwegreicht; zwischen der Glasplatte und dem Schalenrande muß ein Zwischenraum von 1—2 cm bleiben.

Als Ersatz für Drahtnetze und Sandbäder schlagen Fritsch und Venator (Ch.-Ztg. 1900, No. 27) Aluminiumplatten von 3—4 mm Stärke vor, unter Verwendung eines runden Fletcher-Brenners bei größeren, eines Bunsenbrenners bei kleineren Dimensionen, was ich recht praktisch gefunden habe.

Zuweilen kommt es darauf an, bei der Verdampfung eine Berührung mit den CO_2- und SO_2-haltigen Flammengasen zu vermeiden, was durch die Art der Erhitzung besorgt werden muß; vergl. weiter unten.

D. Fällen, Auswaschen und Filtrieren von Niederschlägen.

Was das Ausfällen von Niederschlägen betrifft, so ist dem darüber aus der allgemeinen Analyse Bekannten nur wenig zuzusetzen. Man ist in Fabriklaboratorien, und zwar mit vollem Rechte, meist nicht so ängstlich in Bezug auf das lange Stehenlassen nach dem Fällen und vor der Filtration, als dies in wissenschaftlichen Laboratorien noch heut üblich ist. Man hat sich durch genaue Untersuchungen längst überzeugt, daß man häufig auch da, wo früher ein 12—24 stündiges Absitzen nach der Fällung vorgeschrieben war, ebenso gute Resultate bekommt, wenn man die Flüssigkeit sich klären läßt, was nach einer halben Stunde, in anderen Fällen nach 1—2 Stunden eintritt, und dann sofort filtriert, z. B. bei der Molybdänfällung der Phosphorsäure, bei der Barytfällung der Schwefelsäure, selbst bei der Magnesiafällung der Phosphorsäure u. dgl. m. Allerdings sind dabei auch meist bestimmte Bedingungen zu beobachten; so z. B. muß man bei der Fällung von Schwefelsäure die Lösung in vollem Kochen halten und die Chlorbaryumlösung in heißem Zustande langsam zufügen, ohne das Kochen zu unterbrechen, damit der Niederschlag grobkörnig ausfällt. In anderen Fällen muß man während des Fällens fortwährend umrühren, was heute durch die mechanischen Rührwerke der Laboratorien (die Rabesche Turbine etc.) erleichtert wird.

Schon in wissenschaftlichen Laboratorien ist es sehr angebracht, daß man die Reagentien in Lösungen von bestimmter Stärke herstellt, die auf den Flaschen selbst bezeichnet wird. Noch wichtiger ist dies aber in technischen Laboratorien, weil es die Arbeit ungemein beschleunigt, wenn man gleich von vornherein weiß, wieviel man von jeder

Lösung für die einzelne Operation braucht, was grade bei Fällungen am wichtigsten ist. Hier kommt es natürlich in erster Linie darauf an, von dem fällenden Reagens nicht zu wenig zuzusetzen; aber auch ein Zuviel kann sehr schädlich sein, wenn dadurch ein Mitreißen des Reagens in den Niederschlag (wie bei Chlorbaryum in das Baryumsulfat) oder eine Wiederauflösung desselben u. dgl. verursacht wird. Dies wird verhütet, sobald die Lösungen eine bestimmte Stärke haben, wenn man, wie ja auch sonst zu empfehlen, immer dasselbe oder doch annähernd dasselbe Gewicht Substanz zur Analyse verwendet und dann von dem Reagens ein bestimmtes, abgemessenes Volum zusetzt, das sicher genügend, aber auch nicht sehr erheblich im Überschusse ist. Man wird dann, statt öfterer Tastproben, die immer wieder Aufenthalt durch Umrühren und Klären veranlassen, mit einer einzigen Kontrollprobe auskommen.

Beim Auswaschen wird man in den meisten Fällen einen ungemein großen Vorteil dadurch erreichen, daß man mit fast siedendem Wasser arbeitet. Bei richtiger Manipulation, d. h. wenn man so arbeitet, daß nie ein Erkalten der Flüssigkeiten eintritt, geht dann die Filtration in ungleich kürzerer Zeit als sonst von statten und wird viel weniger Waschwasser gebraucht. Während z. B. der Analytiker im wissenschaftlichen Laboratorium für die Aufschließung von Schwefelkies, Filtration vom Rückstand, Ausfällung des Eisens, Fällung des Baryumsulfats, Trocknen und Glühen des Niederschlages 2—3 Tage braucht, beendigt der geübte Fabrikchemiker diese Arbeit in ebensoviel Stunden, und zwar in der Mehrzahl der Fälle mit größerer Sicherheit und Genauigkeit, und zwar grade durch Beobachtung der eben gegebenen Vorschriften.

In technischen Laboratorien kommt häufiger als in wissenschaftlichen das Verfahren vor, die Filtration und das Auswaschen eines Niederschlages dadurch zu umgehen, daß man die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volum bringt und einen aliquoten Teil davon abpipettiert oder auch, was keinen Aufenthalt verursacht, durch ein trockenes Filter gießt. Dies kann natürlich nur dann geschehen, wenn nicht der Niederschlag, sondern die klare Flüssigkeit weiter untersucht werden soll, und es beschleunigt dann allerdings die Arbeit sehr. Man darf aber nicht übersehen, erstens, daß durch das Volum des Niederschlags ein gewisser Fehler entsteht, den man für genauere Arbeit in Rechnung bringen muß, zweitens, daß in manchen Niederschlägen durch „Adsorption“ u. s. w. mehr von den löslichen Teilen zurückgehalten wird, als den Zwischenräumen des Niederschlages entspricht. Auch das Filtrierpapier kann manchmal der Flüssigkeit durch Adsorption gewisse Bestandteile entziehen; in solchen Fällen muß man das Filtrieren unterlassen und die klare Flüssigkeit durch vorsichtiges Abgießen vom Niederschlage

trennen; bei durch die Luft veränderlichen Flüssigkeiten wird mit Vorsicht (um Aufrühren zu vermeiden) die Pipette in den Literkolben etc. direkt eingesenkt.

So selbstverständlich es auch ist, daß grobe Fehler entstehen, wenn die Pipette nicht wirklich genau einen aliquoten Teil des Meßkolbens abliefert, so wird doch in dieser Beziehung so oft gesündigt, daß auch an dieser Stelle ein Hinweis darauf nicht unterbleiben soll.

Zum Filtrieren wähle man Trichter von richtigem Winkel (60°), in die man die Filter vollständig glatt hineinlegen kann, weil sonst die Flüssigkeit zu langsam durchläuft. Daß man auch bei der Auswahl des Filtrierpapiers darauf sehen muß, schnell filtrierendes und zugleich dichtes Papier zu erhalten, ist selbstverständlich. Man arbeitet heut für analytische Zwecke fast nur mit fertig geschnittenen und durch Behandlung mit Salzsäure und Flusssäure aschenfrei gemachten Filtern. Faltenfilter sind, wegen des zu schwierigen Auswaschens, selbst für technische Laboratorien nur in dem Falle zu empfehlen, wo kein Auswaschen erforderlich ist, also z. B. wenn man die Flüssigkeit auf bestimmtes Volum gebracht hat und einen aliquoten Teil des Klaren zur Analyse verwenden will.

Fig. 13.

Die Beschleunigung der Filtration durch Filterpumpen ist in technischen Laboratorien, abgesehen von einzelnen Fällen besonders schwierig zu behandelnder Niederschläge, nicht sehr üblich, schon darum, weil man meist eine größere Anzahl von Filtern auf einmal im Gebrauche hat, und weil die das Reißen der Filter verhüten sollenden Kunstgriffe für Massenanalysen zu umständlich sind. Immerhin sollte doch jedes Laboratorium eine Wasserluftpumpe besitzen, von der es ja eine Menge von Konstruktionen gibt. Zur Aufnahme des Filtrates benutze man dann, um Unfälle durch den Luftdruck zu verhüten, jedenfalls die starkwandigen „Filtrierkolben“ (Fig. 12) mit seitlichem Ansatz.

Fig. 12.

Für die meisten Zwecke gewährt es eine ganz genügende Beschleunigung der Filtration, wenn man die Trichter mittels eines kurzen Kautschukschlauches mit einem 20—25 cm langen Abfallrohre verbindet, das am besten mit einer Schleife versehen wird (Fig. 13). Dies hat natürlich nur dann einen Sinn, wenn das Filter so gut am Trichter anliegt, daß die durch das Abfallrohr verursachte Saugung durch den Niederschlag hindurch wirkt und nicht Nebenluft eindringt. Annähernd

derselbe Zweck wird durch Anwendung von Trichtern mit recht langen, nicht zu weiten Röhren erreicht.

Statt der gewöhnlichen Filter wird in vielen Fällen neuerdings der Gooch-Tiegel (Fig. 14) angewendet. Da die Behandlung desselben wohl noch nicht in allen Laboratorien eingebürgert ist, wenigstens nicht in dem Maße, wie sie es verdient, so sei hierüber etwas Näheres angegeben. Diese Tiegel, die je nach den Umständen aus Porzellan oder Platin gefertigt werden, haben einen siebartig durchlöcherten Boden, auf den, falls sie nicht nur zum Trocknen, sondern (namentlich bei Platin) auch zum Glühen gebraucht werden sollen, ein flacher schalenartiger

Fig. 14.

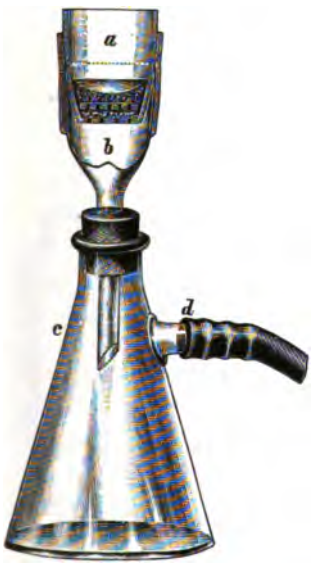


Fig. 15.

Untersatz paßt. Auf dem Siebboden wird ein Asbestfilter in folgender Weise hergestellt. Erst kommt eine Lage von langfaserigem Asbest, dann kurzfaseriger Asbest, beide vorher mit konzentrierter Salzsäure und darauf mit Wasser gewaschen, darauf ein Siebplättchen von Platin oder Porzellan und darüber wieder feinfaseriger Asbest. Der Tiegel *a* wird nun vermittelst eines ganz dünnen, weiten Gummirohres auf einem Vorstoß *b* befestigt, dessen enger Hals in den Hals eines Filtrierkolbens *c* eingesetzt wird, so daß man von dem Seitenstutzen *d* aus das Vakuum einer Filterpumpe wirken lassen kann. Man läßt zunächst destilliertes Wasser durchgehen, um lose Fäserchen wegzuspülen, nimmt dann den Tiegel ab, trocknet ihn unter denselben Umständen wie später mit dem Niederschlage und wägt. Hierauf wird er als Filtriertrichter benutzt,

sodass der Niederschlag sich auf der Asbestunterlage ansammelt. Nach dem Filtrieren und Auswaschen kommt der Tiegel wieder in den Trockenschrank, den man in diesem Falle beliebig hoch erhitzen darf, wie es der besondere Fall mit sich bringt. Will man über freier Flamme glühen, so muß man den Untersatz benutzen. Man kann mit derselben Füllung viele Bestimmungen hintereinander ausführen, und noch viel mehr, wenn man den oberen Teil des Inhaltes entfernt, ohne das Asbestfilter zu beschädigen (Ausführliches bei Treadwell a. a. O. S. 21.)

Zum Heiß-Filtrieren dienen meist die bekannten Heißwassertrichter. Eine etwas abgeänderte Form derselben, zum Nachfüllen von Wasser eingerichtet, zeigt Fig. 15. Bequem ist auch die in Fig. 16 gezeigte Form eines Trichters mit sehr dünner kupferner oder bleierner Schlange, die durch strömenden Wasserdampf geheitzt wird.

Ganz vermieden wird die Filtration der Niederschläge durch ein Verfahren, welches zugleich das Trocknen und Glühen derselben erspart, also eine ganz enorme Zeitersparnis bedeutet, aber nur in einzelnen Fällen anwendbar ist, nämlich durch die Zentrifugiermethode. Hierbei werden die Fällungen des Niederschlages in Gefäßen von der Fig. 17 dargestellten Form ausgeführt, welche unten in ein enges, unten geschlossenes Rohr auslaufen. Auf diesem ist eine empirisch festgestellte Skala eingeätzt, welche anzeigt, welchen Raum ein in der Flüssigkeit entstandener und noch in dieser befindlicher Niederschlag irgend einer bestimmten Substanz für eine bestimmte Gewichtseinheit einnimmt, wenn er durch Anwendung von Zentrifugalkraft auf ein möglichst geringes Volum gebracht worden ist. Die Skala zeigt entweder das Gewicht des Niederschlages in mg oder auch direkt die Bruchteile von Prozenten des gesuchten Bestandteiles bei Anwendung einer bestimmten Menge der Originalsubstanz an.

Fig. 16.

Fig. 17.

Eingeführt hat sich die Zentrifugiermethode für Abmessung von Niederschlägen namentlich für die Bestimmung von Phosphor, besonders in Eisen und Stahl, wo der Phosphormolybdänniederschlag gemessen wird; auch zu derjenigen von Harnsedimenten, Zellulose in Futtermitteln u. dgl.; noch mehr, natürlich mit Röhrchen von anderer Form, in anderen speziellen Fällen, wie zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch, des Wassergehaltes der Butter, zur schnellen Sedimentierung von bazillenhaltigen Flüssigkeiten u. dgl.

E. Trocknen und Glühen.

Das Trocknen der ausgewaschenen Niederschläge im Trichter verursacht bei Vorhandensein eines Trockenschrankes keinerlei Mühe, aber doch immer einen gewissen Aufenthalt, der in Betracht kommt, wenn das Resultat schnell abgeliefert werden soll. Man kann die Zeit des Trocknens ganz bedeutend abkürzen, wenn man den Trichter auf einem Blechkonus oder abgesprengten Becherglase direkt über einer mit der Lampe erhitzten Eisenplatte, Drahtnetz u. dgl. aufstellt, doch führt dies leicht zum Springen der Trichter. Man greift deshalb, wo es angeht, zu der ja auch für wissenschaftliche Zwecke vielfach angewendeten Verbrennung der feuchten Filter im Platintiegel.

„Man hebt zu diesem Zwecke das Filter behutsam aus dem Trichter heraus und legt es auf grobes Filtrierpapier. Indem man es auf demselben wiederholt auf neue trockene Stellen bringt und ganz gelinde drückt, gelingt es in einigen Sekunden, die anhaftende Feuchtigkeit zu einem sehr großen Teile wegzunehmen. Das so vorbereitete Filter wird direkt in den Tiegel gebracht und in demselben verbrannt."

„Auf diese Weise kann man ohne alles Bedenken Niederschläge, wie schwefelsauren Baryt, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, oxalsauren Kalk, Kieselsäure u. s. w., behandeln."

„Diese Methode der direkten Filterveraschung ist mindestens ebenso genau als die indirekte Methode des vorherigen Trocknens. Denn bei ersterer ist Substanzverlust, wie er beim Abnehmen des trockenen Niederschlags mit der Federfahne oder dem Platinspatel und beim Verbrennen des Filters an der Spirale oder auf dem Deckel des Tiegels vorkommt, weit mehr (sozusagen völlig) ausgeschlossen und die Verkohlung des feuchten Filters ist, wie neuere Versuche beweisen, eine vollständigere als die des trockenen, welches leicht nicht vollständig verbrennbare teerartige Verkohlungsprodukte liefert."[1])

„Ist der geglühte Niederschlag in seinem äußeren Aussehen verdächtig, so steht es in den meisten Fällen in der Hand des Chemikers, diesen Fehler zu korrigieren. So behandelt man geglühten schwefelsauren Baryt, welcher grau statt weiß ist, mit etwas Schwefelsäure, raucht ab und glüht abermals. Ebenso befeuchtet man pyrophosphorsaure Magnesia, wenn sie eine kleine schwarze Stelle zeigen sollte, mit Salpetersäure (nötigenfalls wiederholt) und glüht, bis die Masse rein weiß oder gräulich-weiß ist. Es ist jedoch zu betonen, daß auch bei der direkten Verkohlung des feuchten Filters samt Niederschlag nur in seltenen Fällen der geglühte Niederschlag in seiner Beschaffenheit etwas Abnormes zeigen wird."

---

[1]) Vergl. Treadwell, Quant. Anal. 2. Aufl. S. 22.

Wenn ein Niederschlag nicht schließlich geglüht, sondern bei 100°, 110° u. dgl. getrocknet und so gewogen werden muß, so ist es sehr zeitraubend, erst das leere Filter und dann nochmals dasselbe mit Niederschlag bis zu konstantem Gewicht zu trocknen. Mehr zu empfehlen ist folgendes, von dem Verfasser schon vor vielen Jahren in technischen Laboratorien angewendetes Verfahren:

Man nimmt zwei Filter von möglichst gleichem Durchmesser, legt je eines derselben auf eine Schale der feinen chemischen Wage und schneidet nun so lange mit der Schere kleine Stückchen von dem schwereren ab, bis beide Filter sich vollkommen im Gleichgewichte halten. Alsdann filtriert man den Niederschlag auf das Filter, welches auf der linken Schale der Wage lag, trocknet dasselbe auf Filtrierpapier vorläufig ab (wie oben beim Trocknen der Niederschläge beschrieben wurde) und stellt die beiden Filter während 1—2½ Stunden (je nach der Natur und Größe des Niederschlages) in den Dampftrockenschrank; beim Wägen wird das leere Filter als Tara für das volle auf die rechte Wagschale gelegt.

In Westeregeln hat man (nach Mitteilung von J. Stroof) gefunden, daß die bei 120° getrockneten Filter beim späteren Auswaschen mit Alkohol und Trocknen auf 110°, wie es bei den Pottasch-Analysen vorkommt, um mehrere Milligramm an Gewicht zunehmen. Durch Versuche hat man festgestellt, daß bei Anwendung von 90 ccm Alkohol zum Auswaschen diese Gewichtszunahme 5 mg beträgt, was man vom Kaliumplatinchlorid abzieht.

Rüdorff (Z. f. angew. Ch. 1890, 633) empfiehlt, das leere Filter in einem zylindrischen Wägegläschen 30 Minuten lang im Trockenschrank zu halten, den Deckel aufzusetzen, 30 Minuten lang (nicht im Exsikkator) abzukühlen, 10 Minuten lang in der Wage stehen zu lassen; es wird dann gewogen und, nachdem es den Niederschlag empfangen hat, genau ebenso lange erwärmt und abkühlen gelassen, ehe man wieder wägt.

Einen sehr sauberen, nur etwas teuren Trockenschrank mit herausnehmbarem Porzellanfutter beschreibt Treadwell, a. a. O. S. 19.

Das Glühen geschieht auch in Fabriklaboratorien in Platintiegeln, wenn es sich um Wägen auf der chemischen Wage handelt; dabei wird am besten eine feste Tara benutzt (s. S. 24). Das Glühen größerer Mengen von Substanz, wo man nicht auf das einzelne Milligramm zu gehen braucht, zu Wasserbestimmungen u. dgl., kann in blanken Eisenschalen vorgenommen werden.

„Erwähnt sei hier noch, daß der Praktiker den Tiegel, falls nicht eine hygroskopische Substanz vorliegt, nach dem Glühen in der Regel nicht im Exsikkator, sondern auf dem Drahtdreiecke oder einem Marmorblock u. dgl. erkalten läßt und daß ebenso auch das Anfassen des kalten Tiegels mit den sauberen Fingern statt mit der Tiegelzange erfolgen kann.“

Als Exsikkatoren sind diejenigen zu empfehlen, welche der Luft freien Austritt und Eintritt gestatten, wobei sie aber ein Chlorcalciumrohr (manchmal auch ein Natronkalkrohr) passieren muß.

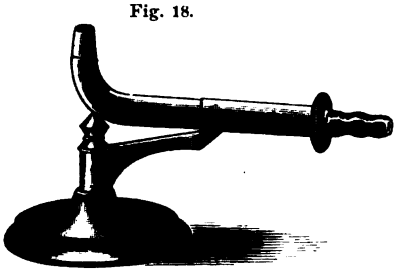
„Zum Reinigen der Platintiegel empfehle ich feinen Sand („Seesand") mit gewöhnlicher konz. roher Salzsäure anzurühren und, nach wiederholtem Abgießen der überschüssigen Säure, von der mit Säure durchfeuchteten Sandmasse mittels eines Glaslöffelchens etwas in den zu reinigenden Tiegel zu bringen und denselben damit abzureiben. Die Reinigung vollzieht sich auf diese Weise rasch und die Platinsachen halten sich stets vollkommen blank."

F. Erhitzungsvorrichtungen.

Wo man Gas zur Verfügung hat, ist natürlich dieses dem Chemiker von seiner Studienzeit vertraute, zugleich bequemste und reinlichste Erhitzungsmittel allen übrigen vorzuziehen. Den Bunsenbrenner hier zu beschreiben, ist überflüssig; doch seien hier, als weniger allgemein bekannt, folgende Spezialbrenner angeführt:

1. Der Brenner mit horizontal abgebogenem Rohre (Fig. 18), in Frankreich als Berthelot-Brenner bezeichnet. Man hat auch solche Brenner, die um ein Scharnier drehbar sind. Ihr Vorteil in gewissen Fällen leuchtet ein; namentlich da, wo leicht Überkochen eintreten kann, und da, wo nicht genügend Raum in der Höhe für einen Bunsenbrenner vorhanden ist.

Fig. 18.



2. Der Müncke-Brenner (Fig. 19) eignet sich namentlich zum Ersatz des Erhitzens im Gasgebläse. Man kann damit leicht in wenigen Minuten Soda zum Schmelzen bringen, also Silikataufschließungen und ähnliche Operationen ohne Gebläse vornehmen, wobei auch nicht so leicht ein mechanisches Fortreißen von Substanz, wie beim Gebläse, vorkommt.

3. Der Teclu-Brenner in seinen größeren Formen hat dieselbe Wirkung wie der vorgenannte und gestattet durch seine verschiedenen Aufsätze auch Erhitzung in milderer Form (Fig. 20).

4. Der Mehrflammen-Brenner, vom dem Fig. 21 eine der vielen Formen zeigt, dient sowohl zum Erhitzen von Röhren als auch zu der gleichzeitigen Erhitzung mehrerer Gefäße, von denen jedes einzelne besonders reguliert werden muß.

Eine Form desselben (nach Wiessnegg) zeigt sich auch in Fig. 22, wo er zur Erhitzung einer Muffel dient. Dieser Apparat, der für eine

Menge von Zwecken im analytischen Laboratorium sehr gute Dienste leisten kann, ist in Deutschland (natürlich abgesehen von Probierlaboratorien) nicht so sehr verbreitet, wie er es verdient.

Fig. 19.

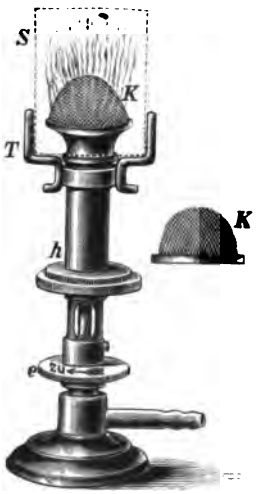
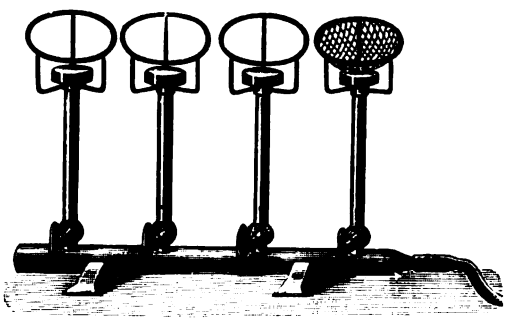


Fig. 20.

Fig. 21.



Die Fletcher-Gasöfen, in ihren mannigfachen Formen, dienen mehr für präparative Zwecke als für Analysenoperationen, können aber doch bei gewissen technischen Prüfungen sehr gute Verwendung finden. Für hohe Temperaturen, bis zur vollsten Weißglut, dienen die Gasöfen von Perrot (Fig. 23), von Seger, von Rössler und viele andere.

In Fällen, wo man nicht mit der nackten Flamme erhitzen darf, sind dem analytischen Chemiker die Drahtnetze vertraut, neuerdings auch die Asbestpappe. In technischen Laboratorien, wo viele Gefäße auf einmal zu erhitzen sind, ist ein flacher Eisenkasten, mit

Fig. 22.

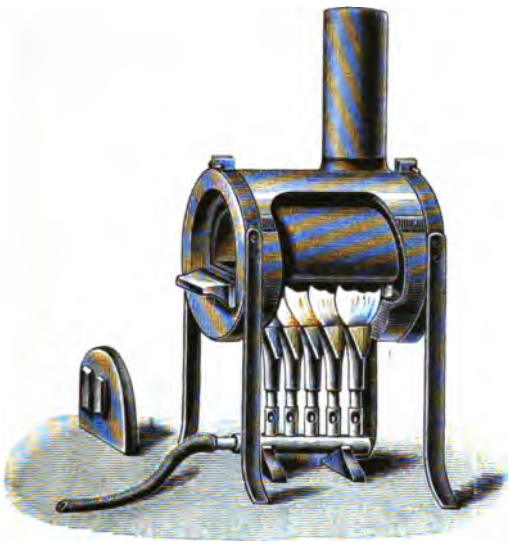
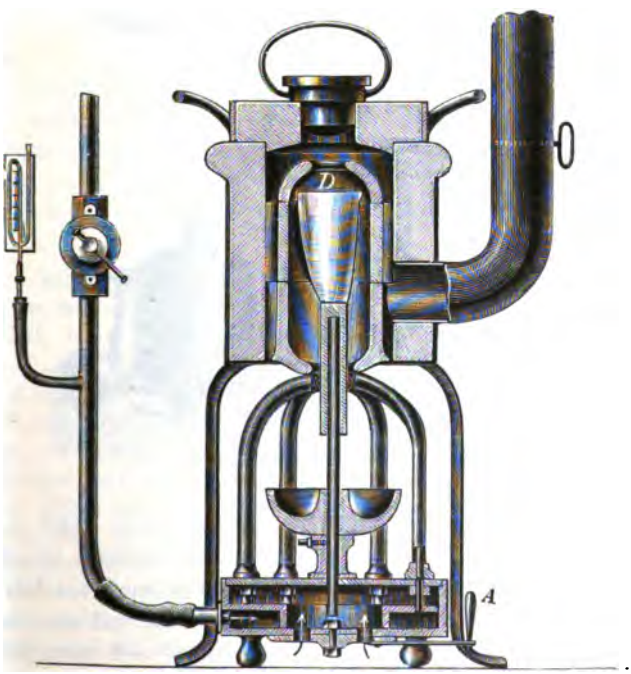


Fig. 23.



einigen mm Sand bedeckt, sehr bequem; fast noch besser ist ein Doppelblech ohne Sand, d. h. zwei Schwarzblechscheiben, die durch Nieten im Abstande von ca. 5 mm voneinander gehalten werden und die dadurch ein Heißluftbad ergeben; ferner das Aluminiumblech (S. 28).

Fig. 24.

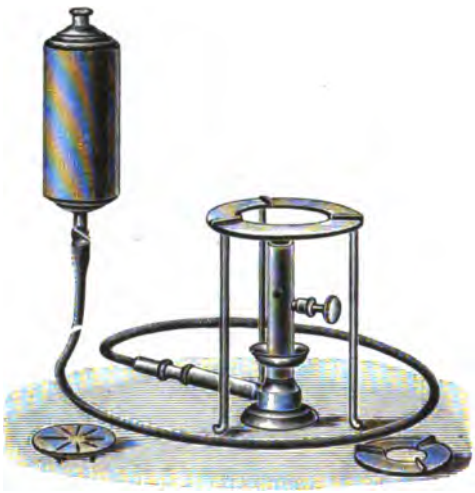
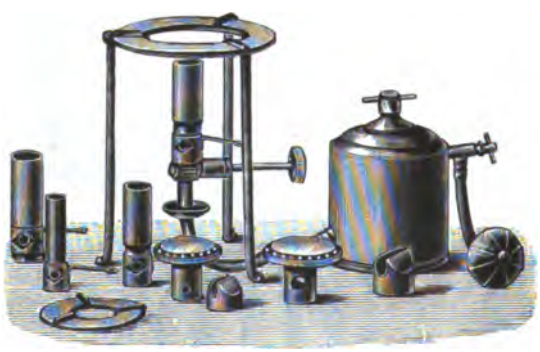


Fig. 25.



Diese Vorrichtungen dienen zum Erhitzen auf 110—200° oder auch darüber; wo man nicht über 100° zu gehen braucht, ist ein flacher Kasten als Dampfbad in den meisten Fabriken leicht anzubringen, den man für noch gelindere Erhitzung durch Bedecken mit ein wenig Sand in ein Sandbad umwandeln kann. Dies eignet sich namentlich zum

Digerieren mit niedrig siedenden, feuergefährlichen Flüssigkeiten (Alkohol, Benzol, Äther etc.).

Viel weniger bequem haben es die Fabriklaboratorien, denen kein Gas zur Verfügung steht. Früher mußte man sich mit der Berzeliusschen Spirituslampe, mit Holzkohlenöfen u. dgl. schlecht und recht helfen. Man besitzt aber neuerdings Vorrichtungen, welche mit anderen Brennmaterialien genügende Hitzegrade hervorbringen. Hiervon seien erwähnt: der Spiritus-Bunsenbrenner, Fig. 24 (a. v. S.), der Benzinbunsenbrenner von Barthel, Fig. 25, u. s. w. Selbst Röhrenöfen für organische Elementaranalysen mit Benzinfeuerung bekommt man jetzt in den Apparatenhandlungen, die absolut gefahrlos sein und eine höhere Hitze als Gasöfen geben sollen.

Henri St. Claire Deville hat einen Universalofen für schweres Mineralöl als Brennstoff konstruiert (gebaut von Wiessnegg in Paris), der als Muffelofen, Röhrenofen und Tiegelofen dient und eine Temperatur von 1300° giebt.

Mit Koks kann man in passenden Zug- oder Gebläseöfen natürlich noch weiter kommen. Eine Beschreibung dieser, sowie der elektrischen Öfen, von denen hauptsächlich die von W. C. Heraeus in Hanau gelieferten in Betracht kommen, fällt außerhalb des Rahmens dieses allgemeinen Teiles.

G. Maßanalyse[1]).

Zu dieser im weiteren Sinne gehört erstens das, was als „Titrieranalyse" oder Maßanalyse im engeren Sinne bezeichnet wird, d. h. die mit Flüssigkeiten zur Analyse von Flüssigkeiten und festen Substanzen ausgeübten volumetrischen Methoden, zweitens die gasvolumetrischen Methoden, d. h. diejenigen, bei denen die Bestimmung eines Bestandteiles

[1]) Für nähere Belehrung, sowohl in elementarer Beziehung wie für verschiedene Einzelheiten, sei verwiesen auf Mohr-Classen, Lehrb. d. chem. analytischen Titriermethode, 7. Aufl., 1896. Clemens Winkler, Prakt. Übungen in der Maßanalyse, 3. Aufl., 1902. Classen, Ausgewählte Methoden der analystischen Chemie, 2 Bde., 1901—3 (auch die Gewichtanalyse umfassend) und Treadwells Lehrbuch d. analyt. Chemie. 2. Aufl., II, 1903. — Im vorliegenden Werke sind allerdings eine größere Anzahl von eigenen, für den Praktiker beachtenswerten Beobachtungen und so manche von den obigen Werken abweichende Ansichten enthalten, welche nebst Berücksichtigung der neueren Literatur zur Behandlung des Gegenstandes in dem vorliegenden Umfange geführt haben. Die Geschichte der Maßanalyse wird auf Grund von Quellenstudien in einem sehr interessanten Schriftchen von L. L. de Koninck, Historique de la méthode titrimétrique, Bruxelles, chez Havrez, 1901, behandelt. (Berichtigung eines kleinen Irrtums darin im Bull. de l'Assoc. belge des chimistes, t. XV, Nov. Dec. 1901).

einer Flüssigkeit oder eines festen Körpers durch Entwicklung und Messung eines Gases ausgeführt wird; drittens die Gasanalyse selbst.

Alle drei Arten der Maßanalyse werden im weitesten Maße sowohl für wissenschaftliche als für technische Zwecke angewendet. Sehr viele Methoden sind beiden Zwecken gemeinsam dienlich, andere sind speziell für technische Zwecke ausgearbeitet worden und werden bei den betreffenden Einzelkapiteln beschrieben. Die (von Clemens Winkler zuerst als solche begründete) technische Gasanalyse wird in einem besonderen Abschnitte behandelt werden.

Für alle Zweige der Maßanalyse gilt selbstverständlich das Erfordernis, daß die dabei verwendeten Gefäße richtige Marken tragen, ganz analog jenem ersten Erfordernis für die Gewichtsanalyse, daß Wage und Gewichte richtig sein müssen. Während aber die Kontrolle der letzteren längst allgemein üblich und auch sehr schnell auszuführen ist und wohl kein dieses Namens würdiger Chemiker unserer Generation je mit nicht genau justierten Gewichten gearbeitet hat, so war es früher und so ist es wohl heute noch die Ausnahme, daß die Apparate für alle Arten der Maßanalyse im Laboratorium, vor allem dem des technischen Chemikers, auf ihre Richtigkeit geprüft werden. Man kauft einfach die Apparate an (wobei recht häufig die Fabrikleitung in erster Linie auf den billigsten Preis sieht) und nimmt auf Treu und Glauben an, daß sie genau ausgemessen und eingeteilt seien. Große Werte, aber auch der Ruf und die Stellung eines Fabrikdirektors oder Fabrikchemikers, der für die Qualität der verkauften Ware Garantie leisten muß, hängen dann davon ab, daß ein gänzlich unbekannter Lohnarbeiter seine Arbeit mit vollster Gewissenhaftigkeit und Sachverständnis ausgeübt hat.

Auch beim Bezuge etwas teurerer Geräte aus renommierten Handlungen kamen früher, wenn auch seltener als bei der billigeren Engros-Ware, zuweilen noch schwere Irrtümer vor.

Eine gewisse, aber unbedingt nicht ausreichende Entschuldigung für diese merkwürdige Fahrlässigkeit so vieler ausübender Chemiker ist der Umstand, daß die Kalibrierung, bezw. Korrektion eines Satzes von Gefäßen für Maßanalyse eine viel langwierigere Arbeit als die Kontrolle einer Wage und eines Gewichtssatzes ist, und daß die erstere Operation genaue Wagen und Gewichte verschiedener Arten voraussetzt, die in manchen technischen Laboratorien, welche sie sonst nicht nötig haben, gar nicht vorhanden sein mögen. Aber diese Arbeit darf eben nicht gescheut werden, wenigstens für den Teil der Instrumente, welche zu Analysen für den äußeren Verkehr dienen, während die für die Betriebskontrolle, namentlich in den Händen von Empirikern, dienenden Apparate allerdings meist keine solche Garantie der Genauigkeit beanspruchen und

man hier billige Apparate anwenden kann, die man immerhin einer gewissen Kontrolle unterwerfen sollte, wenn auch keiner eigentlichen Kalibrierung.

Seit zehn Jahren kann man im Handel Geräte für Maßanalyse erhalten, die von der Kais. Normal-Eichungs-Kommission geprüft und mit Eichungsstempel versehen sind, wobei die unten angeführten Vorschriften angewendet werden. Auch gibt es Privatinstitute, die in gleicher Weise arbeiten, z. B. die Firmen Dr. H. Göckel in Berlin und Dr. Siebert u. Kühn in Kassel.

In den allermeisten Fällen wird man sich dabei beruhigen können, daß die in solchen Instituten geprüften Geräte den den Vorschriften entsprechenden und durch den Prüfungsschein garantierten Grad der Genauigkeit wirklich besitzen. Aber dies enthebt den ausübenden Chemiker nicht der Pflicht, davon Kenntnis zu nehmen, was eigentlich diese Vorschriften bedeuten, und auch nicht derjenigen, in ganz besonders wichtigen oder in aus irgend welchem Grunde zweifelhaften Fällen selbst eine Nachprüfung vorzunehmen, genau wie er in derartigen Fällen die vom Mechaniker justierten Gewichte nachprüfen muß. Auch werden in so manchen Fällen die mit der amtlichen Eichung verbundenen Kosten bei größerem Verbrauche von Instrumenten dazu Veranlassung geben, daß man sich lieber selbst hilft. Allerdings verlangt dies ebenso wie jede andere Manipulation einen Grad von Übung, der bei den Beamten der Eichungs-Institute selbstverständlich viel größer als bei dem ausübenden Chemiker sein wird, aber der letztere muß eben die Sache doch auch machen können und wird sie in vielen Fällen unbedingt auch machen wollen, wofür ihm das Folgende dienen soll.

Die Begriffe über das, was man unter geeichten Gefäßen verstehen soll und was man von diesen verlangen könne, sind sehr verschiedene und zum Teil keineswegs klare. Es besteht darüber schon eine ganze Literatur (angeführt Zsch. angew. Ch. 1903, 953), von der im folgenden hauptsächlich die Arbeiten von Julius Wagner (Maßanalytische Studien, Leipzig 1898; Zsch. phys. Ch. 28, 193); Göckel (Chem.-Ztg. 1901, 1084; 1902, 159; Zsch. angew. Ch. 1902, 707; 1903, 49 u. 562) u. Schloesser, Mitglied der Kais. Normal-Eichungs-Kommission (Zsch. angew. Ch. 1903, 953, 977, 1904) berücksichtigt werden sollen. Die letztgenannte wird ihrer Bedeutung nach dem Folgenden in erster Linie zu Grunde gelegt werden, ohne daß der Verfasser dieses Buches sich seines eigenen Urteiles in Dingen, worüber er selbst genügende Erfahrung besitzt, begeben wird.

Zu allererst muß man sich darüber klar werden, welche Einheit den geeichten Geräten zu grunde liegt. Im wissenschaftlichen Sinne und nach gesetzlicher Festlegung ist das Liter der Raum, den 1 kg Wasser,

gewogen im luftleeren Raum, bei größter Dichte einnimmt. Da diese einer Temperatur von 4° entspricht, so müßte man entweder die Arbeit stets bei dieser Temperatur vornehmen, was natürlich nicht ausführbar ist, oder man muß bei einer beliebig höheren, bestimmt festzustellenden Temperatur arbeiten und durch Berechnung oder Tabellen ermitteln, was für Korrektionen dafür einzusetzen sind. Man wird nur auf diesem Wege das „wahre Liter“ und dessen Unterabteilungen erhalten, also unter Berücksichtigung der Temperatur des Wassers und des vom Druck, der Temperatur und dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft abhängigen Auftriebes.

Um die bei der Anwendung des wahren Liters nötigen Umrechnungen zu vermeiden, hat Mohr schon i. J. 1855 eine andere Einheit eingeführt, nämlich den Raum, den 1000 g Wasser, gewogen in freier Luft mit Messinggewichten, bei 14° R. = 17,5° C. einnehmen. Man nennt diese Größe „Mohrsches Liter“ und dehnt diese Bezeichnung auch auf den Fall aus, daß andere Temperaturen (15°, 20° oder mehr) angewendet werden. Es kommt nicht darauf an, welches diese Temperatur ist, solange nur alle miteinander in Beziehung gebrachten Geräte auf dieselbe Temperatur eingestellt werden und man sie später bei derselben oder ganz nahe derselben Temperatur anwendet. Um dies tun zu können, wird stets die Einstellungstemperatur auf allen betreffenden Geräten eingeätzt; diese Temperatur ist also die gleiche für das Gefäß und dessen Inhalt (Wasser oder Quecksilber). Dieses „Mohrsche Liter“ und seine Unterabteilungen sind viele Jahre lang fast allgemein in der Maßanalyse von Fabrikanten und Verbrauchern der Geräte angewendet worden. Seine Bequemlichkeit war früher unleugbar sehr groß, denn man kann bei der Kalibrierung von allen Umrechnungen, die ja früher durch keine Tabellen erleichtert wurden, absehen.

Leider ist aber auch durch Kalibrierung bei bestimmter Temperatur die gewünschte Übereinstimmung noch nicht erzielt, denn man müßte auch die bei der Kalibrierung herrschenden Luftdichte mit in Rechnung ziehen. Wenn wir den Druck der Luft = 760 mm und die Temperatur = 17,5° C. annehmen, so zeigt die Rechnung, daß 1 Mohrsches Liter = 1002,3 wahre ccm und 1 wahres Liter = 997,7 Mohrsche ccm ist. Wäre aber die Kalibrierung in einem Thüringer Gebirgsdorf geschehen, bei 700 mm Barometerstand, so würde bei Nachprüfung des Maßes im Flachlande die Verschiedenheit des Luftauftriebes schon einen Unterschied von fast 0,1 g machen, um den das Maß zu klein gefunden werden wird. Dem ist auch nicht dadurch vorgebeugt, daß man für das Mohrsche Liter einen Normaldruck von 760 mm festsetzt, denn der Luftauftrieb hängt nicht nur vom Druck, sondern auch von der Temperatur und der Feuchtigkeit der Luft ab.

Will man alles dies in Rechnung ziehen, so verschwinden alle die Bequemlichkeiten, die Mohr und seine Nachfolger für die Wahl eines anderen als des wahren Liters angeführt haben. Man kommt dann doch um die Benutzung von Tabellen (S. 55) nicht herum und kann dann ebenso leicht das wahre Liter auf Grund der Tabellen S. 45 u. 46 verwenden (s. u.). Es wäre demnach sehr zu wünschen, daß das Wort „Liter" und dessen Unterabteilungen in Zukunft nur für das wahre (metrische) Liter verwendet würden und daß alle chemischen Meßgeräte hierauf basiert würden, obwohl nicht zu verkennen ist, daß erhebliche Schwierigkeiten durch die ungezählten Tausende von nach Mohrs System justierten Geräten entstehen werden, die man nicht einfach wird wegwerfen wollen. Zur Feststellung der Abweichungen dieser Gefäße von den wahren Litermaßen wird man die unten folgenden Tabellen benutzen können.

Für Gefäße, die zu gasanalytischen und gasvolumetrischen Zwecken bestimmt sind, wird von vornherein nur das wahre Liter in Frage kommen können, doch werden höchst selten die gleichen Gefäße für diese Zwecke und zum Titrieren mit Normallösungen gebraucht werden, so daß allerdings dieser Einwand gegen den Gebrauch des Mohrschen Liters für sich allein nicht viel bedeuten würde.

Die Kalibrierung von Maßgefäßen sollte immer mit einer Flüssigkeit derselben Art ausgeführt werden, wie die, mit der sie im Gebrauche zu füllen sind, um die Benetzbarkeit, den Meniskusfehler u. s. w. immer unter gleichen Umständen zu beobachten. Jedenfalls wird man für Quecksilberfüllung bestimmte Gasapparate nur mit Quecksilber, dagegen Büretten, Pipetten, Meßkolben mit Wasser kalibrieren, welch letzteres in seinem Verhalten von den stets sehr verdünnten Titrierflüssigkeiten meist nur unwesentlich abweichen wird.

Um alle erwähnten Übelstände zu beheben, gibt es nur ein Mittel: die Anwendung des wahren Liters. Dieses ist, wie bemerkt, der Raum, den 1 kg Wasser von 4° einnimmt. Will man diesen Raum, z. B. in einem Kolben, abgrenzen, so wird die Lage der Marke von der Temperatur des Kolbens abhängen. Die Normal-Eichungs-Kommission hat als Normaltemperatur für das Gefäß, natürlich nicht für das Wasser, 15° festgesetzt. Die unten folgenden, von der Kommission ausgearbeiteten Tabellen gestatten ohne weiteres die Justierung bei beliebigen Temperaturen und Drucken, indem sie direkt angeben, welche Gewichte man für jeden Fall auf die Wage zu legen hat.

Zwei auf verschiedene Normaltemperaturen justierte wahre Litermaße aus Glas unterscheiden sich, wenn man bei ihrer Prüfung Wasser von derselben Temperatur benutzt, nur um die Differenz der Ausdehnung des Glases zwischen den beiden Temperaturen. Deshalb braucht man

das Gewicht, welches dem Gewicht der Wasserfüllung eines richtigen Litermaßes das Gleichgewicht hält, nur für eine Normaltemperatur, z. B. 15°, zu berechnen. Falls die Temperatur der Luft nicht erheblich hiervon und der Barometerstand nicht erheblich von 760 mm abweicht, so kann man für die den Luftaustrieb beeinflussenden Elemente: Druck, Temperatur und Feuchtigkeit der Luft, mittlere Annahmen machen und die daraus sich ergebenden Reduktionen gleich mit den aus der Temperatur des Wassers folgenden vereinigen. Man kann dann die Zahlen der Tabelle I direkt anwenden, um zu finden, wie man den Raum eines wahren Liters in einem Kolben abgrenzen soll. Hätte z. B. die Luft und das Wasser eine Temperatur von 17,0°, so würde man den leeren Kolben mit Zulage eines Kilogramms auf die eine Wagschale setzen und durch eine Tara auf der anderen ins Gleichgewicht bringen. Dann nimmt man das Kilogrammgewicht fort, legt auf dieselbe Seite (also zum Kolben) Gewichte im Betrage von 2,208 g und bringt nun durch Füllung des Kolbens mit Wasser von 17° wieder Gleichgewicht hervor, worauf man die entsprechende Marke am Kolbenhalse anbringt.

Im Falle größerer Abweichungen der Temperatur der Luft von 15° und des Luftdruckes von 760 mm benutzt man Tab. II, um die Zahlen von Tab. I zu korrigieren. Wäre z. B. der Barometerstand 720 mm, die Temperatur der Luft 25°, die des Wassers 24,3°, so ist die Zulage für 1 Liter

nach Tab. I	3564 mg
Verbesserung nach Tab. II . .	— 92 -
	3472 mg.

Mithin muß dann eine Wasserfüllung von 1000—3,472 = 996,528 g angewendet werden, um in einem Kolben ein wahres Liter für die Kolbentemperatur von 15° abzugrenzen.

Für eine andere Normal-Temperatur t muß man zu obigem die Größe (t — 15) 0,000 027 zuzählen, also z. B. für die Normaltemperatur 20° alle Zahlen von Tab. I um 1000 (20 — 15) 0,000 027 = 135 mg vergrößern. Für eine Wassertemperatur von 20° müßte man also 2699 + 135 = 2834 mg zulegen.

Für einen anderen als den hier gewählten mittleren Ausdehnungskoeffizienten des Glases muß man zu den Zahlen von Tab. I die Größe 1000 (a' — 0,000 027) (t — 15) zuzählen, wobei a' den neuen Ausdehnungskoeffizienten des Glases und t die Temperatur des Wassers bedeutet. Der kontrollierende Chemiker wird diese Korrektur kaum je anwenden, deren Betrag stets sehr gering sein wird.

Die Tabellen sind von der Normal-Eichungs-Kommission berechnet und von Schloesser a. a. O. S. 960 und 961 mitgeteilt worden.

Tabelle I.

Zulage in mg für 1000 ccm für kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases = 0,000027 pro °C., Normaltemperatur von 15°, Wassertemperaturen t von 5—30,9°, Barometerstand 760 mm, Lufttemperatur 15° und mittlerem Dunstdruck = 8 mg pro l.

t	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9	t
5	1341	1340	1339	1338	1338	1338	1338	1338	1338	1338	5
6	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1348	6
7	1350	1352	1354	1356	1358	1360	1363	1366	1369	1372	7
8	1376	1380	1384	1388	1392	1396	1400	1404	1408	1412	8
9	1417	1421	1426	1431	1436	1442	1447	1452	1458	1464	9
10	1471	1477	1483	1489	1496	1503	1510	1517	1524	1531	10
11	1539	1547	1555	1563	1571	1579	1587	1595	1603	1611	11
12	1619	1628	1637	1646	1655	1664	1673	1683	1693	1703	12
13	1713	1723	1733	1743	1753	1764	1775	1786	1797	1808	13
14	1819	1830	1841	1853	1865	1877	1889	1901	1913	1925	14
15	1937	1949	1962	1975	1988	2001	2014	2027	2040	2053	15
16	2066	2080	2094	2108	2122	2136	2150	2164	2178	2193	16
17	2208	2223	2238	2253	2268	2283	2298	2313	2328	2344	17
18	2360	2376	2392	2408	2424	2440	2457	2474	2491	2508	18
19	2525	2542	2559	2576	2593	2610	2627	2645	2663	2681	19
20	2699	2717	2735	2753	2771	2789	2807	2826	2845	2864	20
21	2883	2902	2921	2940	2959	2978	2998	3018	3038	3058	21
22	3078	3098	3118	3138	3158	3178	3199	3220	3241	3262	22
23	3283	3304	3325	3346	3367	3388	3410	3432	3454	3476	23
24	3498	3520	3542	3564	3586	3609	3632	3655	3678	3701	24
25	3724	3747	3770	3793	3816	3839	3862	3886	3910	3934	25
26	3958	3982	4006	4030	4054	4078	4102	4127	4152	4177	26
27	4202	4227	4252	4277	4302	4327	4352	4377	4403	4429	27
28	4455	4481	4507	4533	4559	4585	4611	4637	4663	4689	28
29	4716	4743	4770	4797	4824	4851	4878	4905	4932	4959	29
30	4987	5014	5041	5069	5097	5125	5153	5181	5210	5239	30

Tabelle II.

Verbesserung der aus Tabelle I entnommenen Zulage in mg für 1000 ccm für Barometerstände von 650—790 mm und Lufttemperaturen von 5—31° C.

mm	650	660	670	680	690	700	710	720	730	740	750	760	770	780	790	mm
t 5°	— 121	— 106	— 91	— 77	— 62	— 47	— 32	— 18	— 3	+ 11	+ 26	+ 41	+ 55	+ 70	+ 84	5° t
6	124	109	95	80	66	51	36	22	7	+ 7	+ 22	37	51	66	80	6
7	128	113	99	84	70	55	40	26	11	+ 3	+ 18	32	47	61	76	7
8	131	116	102	87	73	58	44	29	15	0	+ 14	28	43	57	72	8
9	135	120	106	91	77	62	48	33	19	— 4	+ 10	24	38	53	67	9
10	138	124	109	95	80	66	52	37	23	8	+ 6	20	34	49	63	10
11	— 141	— 127	— 112	— 98	— 84	— 70	— 56	— 41	— 27	— 12	+ 2	+ 16	+ 30	+ 45	+ 59	11
12	145	131	116	102	88	74	60	45	31	16	— 2	+ 12	26	41	55	12
13	148	134	119	105	91	77	63	49	34	20	— 6	+ 8	22	36	50	13
14	152	138	123	108	94	81	67	53	38	24	— 10	+ 4	18	32	46	14
15	155	141	127	112	98	85	71	57	42	28	— 14	0	14	28	42	15
16	— 158	— 144	— 130	— 116	— 102	— 88	— 74	— 60	— 46	— 32	— 18	— 4	+ 10	+ 24	+ 38	16
17	161	147	133	120	106	92	78	64	50	36	22	— 8	+ 6	+ 20	34	17
18	165	151	137	123	109	95	81	67	53	39	25	— 11	+ 3	+ 16	30	18
19	168	154	140	127	113	99	85	71	57	43	29	— 15	— 1	+ 12	26	19
20	171	157	143	130	116	102	88	74	61	47	33	— 19	— 5	+ 8	22	20
21	— 174	— 161	— 147	— 133	— 119	— 105	— 91	— 78	— 64	— 51	— 37	— 23	— 9	+ 4	+ 18	21
22	177	164	150	137	123	109	95	81	68	54	40	26	— 13	+ 1	+ 14	22
23	181	167	154	140	126	112	98	85	71	58	44	30	16	— 3	+ 11	23
24	184	171	157	144	130	116	102	88	75	61	47	33	20	— 6	+ 7	24
25	187	174	160	147	133	119	105	92	78	65	51	37	24	— 10	+ 3	25
26	— 190	— 177	— 163	— 150	— 136	— 122	— 109	— 95	— 82	— 68	— 55	— 41	— 28	— 14	— 1	26
27	193	180	166	153	139	125	112	98	85	71	58	45	31	18	4	27
28	197	184	170	157	143	129	116	102	89	75	62	48	35	21	8	28
29	200	187	173	160	146	132	119	105	92	78	65	52	38	25	11	29
30	203	190	176	163	149	135	122	109	95	82	69	56	42	29	15	30
31	— 206	193	179	166	152	138	125	112	99	86	73	60	46	33	19	31

Nach Göckel wird von der Eichungs-Kommission außer obigem Systeme, das er mit $\frac{15^0\,C.}{4^0\,C.}$ (760) bezeichnet, auch das System $\frac{15^0\,C.}{15^0\,C.}$ (760) angewendet, wenn nämlich aus der Dichte von Flüssigkeiten zu Prozentzahlen übergegangen werden soll. Dies ist jedoch ein Irrtum. Das System der Eichungs-Kommission müßte mit $\frac{15^0\,C.}{4^0\,C.}$ (0) bezeichnet werden, da die Wägungen auf den luftleeren Raum reduziert sind. Der Barometerstand 760 bezieht sich nur auf die Kompressibilität des Wassers, die für chemische Messungen außer Betracht fällt. Ein System $\frac{15^0}{15^0}$ verwendet die Kommission nicht.

Über die Eichung von Meßgeräten sind von der Kais. Normal-Eichungs-Kommission am 26. Juli 1893 Bestimmungen erlassen worden, die am 2. Juli 1897 durch eine weitere Verfügung ergänzt und teilweise abgeändert wurden (Fischers Jahresb. 1897, 1146). In ihrer neuesten Gestalt werden sie von Schloesser, Zsch. f. angew. Ch. 1903, 977, mitgeteilt. Hieraus sei im folgenden ein Auszug gegeben, der alles enthält, was für die Nachprüfung und den praktischen Gebrauch der geeichten Gefäße von Wichtigkeit ist, unter Fortlassung der zahlreichen Vorschriften für Anfertigung der Geräte, die nur den Fabrikanten derselben angehen, sowie der für die Leser dieses Buches als Chemiker selbstverständlichen Angaben.

Es werden in Deutschland zu amtlichen Eichungen zugelassen: Für eine einzige Maßgröße ohne Einteilung: Kolben, Vollpipetten, Überlaufpipetten, Kolben mit 2 Marken für Zuckeruntersuchungen und Zähigkeitsmesser; mit Einteilung in gleich große Raumteile: Meßzylinder, Büretten und Meßpipetten. Der Raumgehalt kann sich entweder auf Einguß in das trockene Gefäß oder auf Ausfluß unter Voraussetzung einer gleichförmigen Benetzung der Gefäßwände beziehen. Als unvermeidliche Benetzung gilt das, was zurückbleibt, wenn man a) bei durch Umkehren zu entleerenden Gefäßen dieses, schräg gehalten, eine Minute abtropfen läßt und den letzten Tropfen abstreicht; b) Pipetten bei senkrechter Haltung ganz oder bis zur unteren Strichmarke frei auslaufen läßt, während das Auslaufsrohr beständig die Wandung des die Füllung aufnehmenden Gefäßes berührt, und dann noch $^1/_4$ Minute nachlaufen läßt; c) bei Büretten und Meßpipetten, wenn die nötige Menge in derselben Weise wie bei b ausgelaufen ist, abstreicht und vor der Ablesung noch 2 Minuten wartet.

Über die Art des Ablaufes und die dazu nötige Zeit besteht noch viel Meinungsverschiedenheit. Nach Jul. Wagner genügt bei Glashahnbüretten eine gesamte Auslaufzeit von 70 Sek., bei Quetschhahnbüretten 45 Sek. (Besser wird man wohl sagen, daß je nach der Größe der

Büretten die Auslaufzeit 45—70 Sek. betragen soll.) Pipetten könne man viel genauer entleeren, als bei den amtlichen Vorschriften vorausgesetzt sei, sehr genau, aber etwas ermüdend (?) durch Bestimmung zwischen 2 Marken, genau genug auch durch Ausblasen. Göckel macht mit Recht darauf aufmerksam, daß es sehr lästig ist, bei Meßpipetten 2 Minuten lang warten zu müssen, so daß man viel besser auch hier $^1/_4$ Minute eingeführt hätte. Ostwald zieht das Ausblasen vor, viele andere Abstreichen an der Glaswand.

Nach Schloesser (a. a. O. S. 1015) kommt der Art des Ablaufs, ob frei oder an der Wand, keine besondere Bedeutung zu; die dadurch entstehenden Verschiedenheiten sind gering. Der freie Ablauf mit nachherigem Abstreichen des Tropfens scheint doch am besten, bei den Büretten wegen des leichteren Erkennens der Endreaktion, bei den Pipetten, weil dann die Versuchung zu dem jedenfalls verwerflichen Schiefhalten fortfällt. Das Ausblasen dagegen verwirft Schloesser durchaus (auch ich!), weil dabei gar zu große Verschiedenheiten zwischen verschiedenen Beobachtern vorkommen. Als Wartezeit braucht man nur diejenige zu nehmen, durch die der Nachlauf auf einen unmerklich kleinen Betrag herabgedrückt wird, was bei Pipetten $= ^1/_4$ Minute gesetzt werden kann. Man braucht dazu nicht gerade eine Sekundenuhr (was der Chemiker im Fabrikslaboratorium doch kaum je tun würde!), sondern braucht nur in bestimmtem Tempo zu zählen, z. B. bei Pipetten bis 15.

Bei allen Meßgeräten gilt als Ablesungsstelle der tiefste Punkt des Flüssigkeits-Meniskus.

Die Auslaufspitzen sollen gerade, dünn ausgezogen, mit ebener und glatter Mündung (die etwas eingezogen sein darf) versehen sein. Die zulässigen Fehlergrenzen (stets nach oben oder nach unten zu verstehen) sind

bei Kolben auf Ausguß, Inhalt					2 l						= 1	ccm
-	-	-	-	-	von 1	bis	einschl.	0,55	l	= 0,6	-	
-	-	-	-	-	- 0,5	-	-	0,3	-	= 0,3	-	
-	-	-	-	-	- 0,25	-	-	0,1	-	= 0,2	-	
-	-	-	-	-	- 0,05				-	= 0,1	-	

bei Kolben auf Einguß die Hälfte dieser Werte;

bei Vollpipetten	von 1	bis	einschl.	2	ccm	. .	0,01	ccm	
-	-	- 2	-	-	10	-	. .	0,02	-
-	-	darüber	. . .	.	30	-	. .	0,03	-
-	-	-	. . . .		75	-	. .	0,05	-
-	-	-	. . . .		200	-	. .	0,1	-

Bei Überlaufpipetten (d. h. solchen, deren Raumgehalt oben durch den Rand des Ansaugrohres selbst begrenzt ist) gelten bis 200 ccm dieselben Fehlergrenzen; bei größeren betragen sie:

bei	mehr	als	200	bis	einschl.	500	ccm	0,2	ccm
-	-	-	500	-	-	1000	-	0,3	-
-	-	-	1000	-	-	2000	-	0,5	-

(In Bezug auf Kolben für Zuckeruntersuchungen und Zähigkeitsmesser sei auf das Original, Jahresb. f. chem. Techn. 1897, 1147 f., verwiesen, für Saccharimeter ebenda S. 1150.)

Bei Büretten und Meßpipetten darf der Fehler des gesamten Raumgehaltes höchstens betragen:

		bei	1	bis	einschl.	2	ccm	0,01	ccm
bei	mehr	als	2	-	-	10	-	0,02	-
-	-	-	10	-	-	30	-	0,03	-
-	-	-	30	-	-	50	-	0,05	-
-	-	-	50	-	-	100	-	0,1	-

Bei Meßzylindern (Meßgläsern) gleicher Größe auf Einguß das Doppelte, auf Ausguß das Vierfache; ferner bei Meßzylindern auf Einguß

bei	mehr	als	100	bis	einschl.	200	ccm	0,5	ccm
-	-	-	200	-	-	500	-	1,0	-
-	-	-	500				-	2,0	-

Bei Meßgläsern auf Ausguß das Doppelte. Der im Mehr oder Minder zuzulassende Fehler für den von jedem Striche abgegrenzten Rauminhalt, sowie für den Raumgehalt, welchen zwei Striche zwischen einander abgrenzen, darf nicht größer sein als die Hälfte des zulässigen Fehlers des Gesamtraumgehaltes, falls es sich um weniger als die Hälfte des Gesamtraumgehaltes handelt, und nicht größer als der ganze Betrag dieses Fehlers, falls die Hälfte oder mehr des Gesamtraumgehaltes in Frage kommt.

Nach Jul. Wagner könnten die Fabrikanten unschwer eine größere als die amtlich verlangte Genauigkeit erreichen. Man könne auch verschiedene Genauigkeitsklassen verlangen, bei der ersten mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,5 ‰ für Meßkolben und Pipetten, mit höchster Fehlergrenze von $\pm$ 0,1 ‰. Für Büretten muß man jedenfalls eine Korrektionstabelle anlegen.

Die Eichgebühren der Normal-Eichungs-Kommission betragen bei Meßgeräten ohne Einteilung 50 Pf., bei solchen mit Einteilung 110 Pf., für bloße Prüfung für jede geprüfte Stelle 10 Pf. Im Handel sind freilich die amtlich geeichten Gefäße viel teurer als um den Betrag der Eichkosten, was Schloesser a. a. O. S. 1016 als unvermeidlich nachweist und was den allgemeinen Gebrauch solcher Gefäße im Fabrikbetriebe kaum zuläßt, während für wissenschaftliche Zwecke, wie auch im Laboratorium des kontrollierenden Handels- und Fabrikchemikers dies keine Rolle spielen sollte.

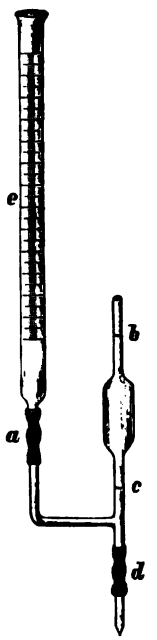
Außer von der genannten Kommission werden Eichungen auch von Privatfirmen besorgt, z. B. von Dr. W. Göckel in Berlin und von Dr. Siebert und Kühn in Kassel, welche dies auch für die von der amtlichen Stelle zur Zeit noch nicht berücksichtigten Geräte für Gasanalyse und Gasvolumetrie tun.

Göckel (Zsch. angew. Ch. 1902, S. 707 u. Chem.-Ztg. 1902, S. 159) macht auf verschiedene häufig übersehene Umstände aufmerksam, deren Berücksichtigung er verlangt. Für Instrumente zur Messung von Flüssigkeiten sollte stets neben der Gebrauchstemperatur auch die Temperatur des als Einheit zu Grunde gelegten Wassers auf dem Instrumente vermerkt werden, also z. B. $\frac{15^0}{4^0}$ oder aber $\frac{15^0}{15^0}$. (Bei Anwendung des wahren Liters wäre dies ja gar nicht nötig, aber bis jetzt ist dieses eben noch alles eher als die Regel. G. L.) Außerdem sollte man aber auch wissen, ob die Wägungen auf den luftleeren Raum bezogen sind (wie beim wahren Liter) oder nicht. Daher empfiehlt Göckel neuerdings (V. Int. Kongr. Berlin, I. Sekt., S. 58) den obigen Bezeichnungen noch die Zahlen (0) für Wägung im luftleeren Raum oder (76) für Wägung an der Luft hinzuzufügen. Bei Meßkolben und Zylindern sollte durch die Buchstaben *E* und *A* bezeichnet sein, ob sie für Einguß oder Ausguß bestimmt sind, was übrigens für amtlich zu eichende Geräte Vorschrift ist. Prozentbüretten sollten genaue Angaben nicht nur über die Gebrauchstemperatur, sondern auch darüber tragen, wie die Prozente zu verstehen sind, welches Volumen man titrieren muß und welche Stärke die Titrierflüssigkeit haben soll. Bei amtlich geeichten Büretten darf man nicht übersehen, daß die Prüfung nur für 5 beliebig gewählte Punkte erfolgt und dazwischenliegende Punkte viel größere Fehler aufweisen können; man sollte also stets vollständige Korrektionstabellen anwenden, wofür, wie für andere notwendige Angaben, a. a. O. ein Normal-Prüfungsschein abgedruckt ist.

Teils aus Sparsamkeitsrücksichten, teils um in besonders wichtigen Fällen eine eigene Überzeugung zu gewinnen, wird der technische Chemiker auch heute noch eigene Kalibrierungen vornehmen müssen. Er wird dabei hinreichende Genauigkeit erzielen und sogar noch innerhalb der amtlich gestatteten Fehlergrenzen bleiben können, wenn er für Gefäße bis zu 500 ccm herab eine hinreichend tragfähige Tarierwage, die bei 0,05 g ausschlägt, für kleinere die gewöhnliche Analysenwage und ein Wägegläschen mit Glasstöpsel benutzt. Die Temperatur des zum Kalibrieren verwendeten Wassers muß er mit einem richtigen Thermometer feststellen, und zwar auf $\pm$ 0,1°, was für alle Fälle ausreicht (die Normal-Eichungs-Kommission geht auf 0,01°).

Man läßt den Inhalt der Vollpipetten auf einmal, denjenigen der Büretten und Meßpipetten in Portionen von 2—10 ccm, je nach der erforderlichen Genauigkeit, in das Wägegläschen einlaufen, wobei stets die S. 47 gegebenen Vorschriften in Bezug auf die Haltung der Pipette, das Abstreichen und die für Nachlaufen abzuwartende Zeit zu beobachten sind, und wägt diese Beträge aus. Bei Anwendung des Mohrschen Systems muß man das Gewicht entsprechend den Tabellen S. 55 auf die gewählte Normaltemperatur umrechnen. Für das wahre Liter benutzt man die S. 43 ff. gegebenen Vorschriften und die Tabellen S. 45 und 46, um die der Wassertemperatur entsprechenden Zulagen auf der Wage zur Reduktion auf das richtige Gewicht zu machen. Der Fehler des Gerätes ist dann durch die Differenz zwischen der berechneten und der tatsächlich erforderlichen Zulage gegeben.

Fig. 26.



Selbstverständlich muß hierbei, wenn die Kalibrierung auf Ausfluß stattfindet, dasjenige, was S. 60 über die Reinigung der Gefäße bemerkt ist, streng beobachtet werden.

Die Operation wird mindestens zweimal, bei größeren Abweichungen öfter gemacht und aus den Mittelresultaten eine Korrektionstabelle zusammengestellt. Bei Meßkolben und Vollpipetten wird besser die Marke, dem gefundenen richtigen Werte entsprechend, geändert.

Wo viele Kalibrierungen vorzunehmen sind, kann man die zeitraubenden Wägungen durch Messung mittels zuverlässiger Normalmeßgeräte ersetzen, was freilich keinesfalls dieselbe Genauigkeit wie das Wägen ergibt. Am meisten angewendet wird dafür die Ostwaldsche Pipette, Fig. 26. Diese Pipetten werden, je nach der zu verlangenden Genauigkeit, für 2 oder 5 ccm Inhalt gemacht und in folgender Weise geprüft. Man bringt sie, wie in der Figur gezeigt, unten an der Bürette an, füllt die letztere mit Wasser von der Normaltemperatur und dann durch Öffnen des Quetschhahnes *a* auch die Pipette bis genau zur Marke *b*. Nun öffnet man, nachdem man ein Wägegläschen untergestellt hat, den Quetschhahn *d* und läßt Wasser genau bis zur Marke *c* ausfließen, wobei man schließlich noch eine oder besser zwei Minuten wartet und das Nachfließende noch mit in das Wägegläschen hineinnimmt[1]). Aus drei

[1]) Es ist unnötig, das Seitenrohr der Pipette mit der Ausflußspitze der Bürette, statt, wie hier gezeigt, mit deren Schlauchtülle direkt zu verbinden, wenn man, wie oben vorgeschrieben, 1—2 Minuten wartet.

gut übereinstimmenden Wägungen des Pipetteninhaltes zwischen den Marken *b* und *c*, nimmt man das Mittel, das nun maßgebend ist. Um nun die Bürette *e* zu kalibrieren, füllt man sie mit Wasser von beliebiger Temperatur. die aber während der ganzen Arbeit konstant bleiben muß, läßt das Wasser durch Öffnen von *a* nach *c* steigen, füllt die Bürette bis zum Nullpunkte auf, läßt durch Öffnen von *a* das Wasser genau bis *b* steigen und liest nun den Stand in der Bürette *e* ab. Jetzt läßt man durch Öffnen von *d* das Wasser bis *c* ab, füllt die Pipette von neuem bis zur Marke *b* durch Öffnen von *a*, liest den Stand in *e* wieder ab und so fort, bis man die ganze Bürette geleert hat. Vor jeder definitiven Ablesung in *e*, *b* oder *c* wartet man immer eine Minute. Aus zwei Versuchsreihen nimmt man das Mittel und erfährt auf diese Weise, was der wirkliche Inhalt jedes einer Pipettenfüllung entsprechenden Intervalles der Bürette ist. Gesetzt z. B., man habe mit Hilfe von Tab. I S. 45 den Raumgehalt der Pipette zu 2,1234 wahren ccm ermittelt, so setzt man ihren Inhalt = 2,1234 ccm. Wenn nun die erste Pipettenfüllung in der Bürette den Raum 2,20 einnimmt, so ist hier jedes ccm $= \frac{2{,}20}{2{,}1234}$ = 1,036 ccm. Kommt man nun bei der zweiten Pipettenfüllung in *e* auf die Ablesung 4,35, so enthält in diesem Intervall jedes ccm: $\frac{4{,}35-2{,}20}{2{,}1234}$ = 1,013 ccm u. s. f. Hieraus konstruiert man dann eine Tabelle für den Gebrauch der Bürette.

Cushman (Chem. News **85**, 77) erwähnt eine Verbesserung der Ostwaldschen Pipette, die Ostwald selbst schon angewendet hat, bestehend in der Anbringung einer Einteilung auf der oberen engen Röhre. Man muß nur Sorge tragen, daß der Inhalt von der Marke *c* bis etwa in die Mitte des oberen verlängerten Röhrchens 2 ccm beträgt. Man braucht dann den Pipetteninhalt nicht, wie sonst, durch eine Anzahl genauer Wägungen festzustellen, sondern nur den Wert der Pipettenskala gegenüber der Bürettenskala durch einige Versuche zu ermitteln. Zur Kalibrierung läßt man dann je 2 ccm aus der Bürette in die Pipette ab und notiert die Höhe im oberen Teile der letzteren, wonach man die Korrektion der Bürette berechnen kann. Natürlich ist diese nur relativ; will man den absoluten Wert der Grade wissen, so muß man den Inhalt der Pipette wie gewöhnlich bestimmen. Oder aber man bestimmt durch einige Wägungen, bis zu welchem der Teilstriche im Pipettenhalse die Pipette genau 2 ccm hält, stellt dann später immer bis zu dieser Marke ein und benutzt die Pipette, wie zuerst für die Kalibrierung beschrieben; dann erfährt man ohne größere Rechnungen, welche Korrekturen man bei Ablesungen der Bürette vorzunehmen hat. Selbstverständlich muß man für Eichungen nach dem wahren Liter S. 43 ff. berücksichtigen.

Wir wollen hieran gleich einige Bemerkungen über die Justierung von Meßinstrumenten für Gase schließen. Man muß hier unterscheiden zwischen Apparaten für die eigentliche Gasanalyse, bei denen nur relative Messungen erforderlich sind, und solchen für die Gasvolumetrie, bei denen absolute Gasmessungen nötig sind. Ferner muß man unterscheiden, ob das Gas durch Wasser oder durch Quecksilber abgesperrt wird (bei Nitrometern kommt auch Schwefelsäure in Anschlag), und muß der Meniskuskorrektion für die Sperrflüssigkeiten Rechnung tragen, falls die Ablesungen an Stellen mit ungleichen Röhrendurchmessern fallen. Endlich darf man nicht Instrumente in der umgekehrten Lage im Vergleich zur Gebrauchslage eichen, da ja dann die Menisken im umgekehrten Sinne ausfallen.

Fast nie wird in diesen Fällen Rücksicht auf die Ausdehnung des Glases genommen. Es ist aber doch nicht gleich, wenn die Justierung bei 15° vorgenommen ist, ob man wirklich bei 15° oder bei 25° arbeitet. Die Eichtemperatur sollte, wie bei Flüssigkeiten, auch hier $= \frac{15^0}{4^0}$ oder $\frac{20^0}{4^0}$ u. s. w. angegeben sein.

Göckel macht darauf aufmerksam, daß die vielfach beliebte Methode, als richtigen Wert der Ablesungen das Mittel der Ablesungen an der höchsten und tiefsten Stelle des Meniskus zu nehmen, unbedingt zu verwerfen sei. Die in Bunsens Gasometrischen Methoden gegebenen Meniskuskorrektionswerte für Quecksilber seien mit ziemlich großen Fehlern behaftet[1]). Die Wartezeit von 2 Minuten, die für Büretten eingeführt ist, paßt bei Gasmeßröhren nicht, weil sie von deren Form und Weite abhängt. Für die meisten Fälle wird man als richtig für das Zusammenfließen des Sperrwassers in Gasbüretten annehmen können:

bei	25	ccm	3 Minuten	bei	125	ccm	7 Minuten
-	50	-	4 -	-	150	-	8 -
-	75	-	5 -	-	175	-	9 -
-	100	-	6 -	-	200	-	10 -

[1]) L. W. Winkler (Zsch. analyt. Ch. 1901, 403) fand erheblich größere Werte als Bunsen. Nach den neuesten Ermittelungen von H. Göckel (Zsch. angew. Ch. 1903, 49) sind jedoch die von Bunsen gegebenen Zahlen der Wahrheit sehr nahe. (Vgl. dann wieder Winkler, eb. S. 718.) Ich sehe davon ab, die Meniskuskorrektionen hier anzuführen, da sie bei Instrumenten für Maßanalyse (Büretten, Pipetten etc.) gar nicht in Betracht kommen und bei Instrumenten für Gasmessung wesentlich nur den Verfertiger derselben interessieren, allerdings auch den Chemiker, wenn er sie kontrollieren will, wo man dann die von Göckel oder Winkler a. a. O. gegebenen Werte benutzen möge.

Die Forderung, genau 100 ccm oder sonst ein bestimmtes Volum zwischen zwei Glashähnen einzuschließen, wie z. B. bei der Winkler-schen Gasbürette, ist in der Praxis nie genau zu erfüllen, und sollte deshalb der richtige Wert auf der Bürette vermerkt sein; ebenso die Angabe, an welcher Stelle des Meniskus die Ablesung zu erfolgen hat, und ob die Meniskuskorrektion für Wasser oder für Quecksilber erfolgt ist.

Gasmeßröhren mit Millimeter-Teilung, wie sie von Bunsen ausschließlich verwendet wurden, lassen sich natürlich für alle Gebrauchstemperaturen und Sperrflüssigkeiten anwenden, müssen aber für jeden Fall besonders kalibriert und mit einer entsprechenden Tabelle verwendet werden. Sie kommen in der technischen Analyse kaum in Betracht.

Selbstverständlich sollten beim praktischen Gebrauche die Maßflüssigkeiten eigentlich immer dieselbe Temperatur wie bei der Kalibrierung (Eichung) haben und man sollte diese unbedingt auf den Gefäßen für die Normallösungen bezeichnen (z. B. $\frac{15^0}{4^0}$, $\frac{17{,}5^0}{17{,}5^0}$ u. dgl.). In dieser Beziehung wird die Eichung bei 17,5° oder 20° von vielen der amtlichen deutschen bei 15° vorgezogen, weil sie der gewöhnlichen Temperatur der Laboratorien näher kommt. Kleinere Abweichungen von der Normaltemperatur haben nichts zu bedeuten, weil sie in die sonstigen Fehlergrenzen fallen, aber ganz bedeutende Fehler werden doch gemacht, wenn man etwa in einem nur 8—10° warmen oder noch kälteren Lokale arbeiten muß, was in Fabriklokalen im Winter oft vorkommt, oder andererseits, wie es in den besten Laboratorien unvermeidlich ist, im Sommer die Temperatur auf 25° oder darüber steigt. In solchen Fällen, d. h. wenn die Temperatur mehr als 2° von der normalen abweicht, sind Korrektionen ganz unvermeidlich. Für die allermeisten Fälle genügt es, wenn man diesen Korrektionen die Volumänderung des destillierten Wassers zu Grunde legt; wo es auf die größte Genauigkeit ankommt, wird man die von Alfred Schulze (Zeitschr. anal. Ch. 21, 167) für eine Anzahl von Normalflüssigkeiten ausgearbeiteten Tabellen benutzen.

Zur Korrektion für die Ablesungen bei Temperaturen des Wassers über 15° dient folgende von Schloesser (Privatmitteilung) berechnete Tabelle, gegründet auf den Ausdehnungskoeffizienten des Glases = 0,000027 und die von der phys.-techn. Reichsanstalt gegebenen Werte für die Ausdehnung des Wassers. Hiernach nimmt destilliertes Wasser, das bei t° einen auf 15° justierten Literkolben bis zur Marke füllt, bei 15° einen Raum ein von 1000 ccm weniger:

t	ccm	t	ccm
15°	0,000	23°	1,348
16°	0,130	24°	1,563
17°	0,272	25°	1,788
18°	0,42	26°	2,023
19°	0,58	27°	2,267
20°	0,76	28°	2,520
21°	0,94	29°	2,782
22°	1,14	30°	3,053

Diese Tabelle gilt für die scheinbare Ausdehnung des destillierten Wassers. Hiervon weichen die Werte für Zehntelnormallösungen so unbedeutend ab, daß man unbedingt in der Praxis die obige Tabelle benutzen kann, auch noch für $^1/_5$ N.-Lösungen. Dagegen entstehen doch größere Abweichungen bei $^1/_1$ N.-Lösungen, für die man bei Salzsäure die Ausdehnung zwischen 15 und 25° = 2,42 ‰, bei Oxalsäure = 2,62 ‰, bei Schwefelsäure = 3,05 ‰, bei Natronlauge = 3,15 ‰, bei Natriumkarbonat = 3,03 ‰ setzen muß.

Bei Anwendung solcher Lösungen werden also schon ganz merkliche Fehler begangen, wenn man sich nicht ganz nahe an der Normaltemperatur hält, bei der die Lösungen eingestellt waren. Bei Normalsalzsäure z. B., die bei 15° eingestellt war, muß man bei 10° gemachte Ablesungen mit 0,9991, bei 20° gemachte Ablesungen mit 1,0011 dividieren, wenn man nicht einen Fehler von ± 0,1 Proz. machen will. Bei Normalschwefelsäure wäre der Fehler schon etwa $1^1/_2$ mal größer als bei destilliertem Wasser.

Instrumente für Maßanalyse.

Diese, also Meßkolben, Meßzylinder, Pipetten, Büretten sind jedem technischen Chemiker bekannt. Eine ausführliche Beschreibung ihrer verschiedenen Formen mit zahlreichen Abbildungen findet sich als erster Abschnitt des Mohr-Classenschen Lehrbuches der chem. analyt. Titriermethode. Hier seien nur einige für technische Laboratorien speziell beachtenswerte Punkte hervorgehoben.

Von den verschiedenen Arten von Büretten ist die zugleich billigste und zweckmäßigste diejenige mit Glasstäbchenverschluß ohne metallenen Quetschhahn, wie sie in Fig. 27 gezeigt ist.

Beim Zusammendrücken an der Stelle, wo das Glasstäbchen *a* liegt, nimmt das Kautschukrohr die in Fig. 28 gezeigte Form an, läßt also an beiden Seiten Kanäle für die Flüssigkeit. Man erlangt bald damit solche Übung, daß man beliebig schnell oder langsam auslaufen lassen kann. Diese gar nichts kostende Vorrichtung ist viel dauerhafter als alle die verschiedenen Formen von Quetschhähnen nebst den dazu

gehörigen Kautschukröhren. Wäre Mohr, statt auf seinen Quetschhahn, auf diese (erst viel später erfundene) Form gekommen, so hätte er sie gewiß mit noch größerem Eifer und Erfolg als seinen Quetschhahn verbreitet. Man kann sogar dieselbe Form von Abschlüssen für gasanalytische Zwecke brauchen, besonders bei Orsat-Apparaten, statt der teuren und zerbrechlichen Glashähne.

Fig. 27.

Von den für Chamäleon- und Jodlösung doch nicht entbehrlichen Glashahnbüretten sind nur diejenigen mit seitlichem Hahn brauchbar.

Das Ablesen der Büretten kann für die Betriebskontrolle in Fabriken meist ohne besondere Vorsichtsmaßregeln erfolgen. Für genauere Laboratoriumsarbeit sind jedoch solche unerläßlich. Hiervon seien folgende angeführt.

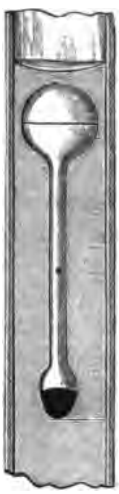
Um bei den für feinere Arbeiten gebräuchlichen Büretten, z. B. den 50 ccm haltenden, in $^1/_{10}$ ccm geteilten, noch mit einiger Sicherheit auf 0,01 ccm ablesen zu können, werden viele besser eine Lupe zu Hilfe nehmen; Kurzsichtige brauchen dies meist nicht. Aber auch so wird es nötig sein, zwei Quellen von Unsicherheit zu vermeiden, nämlich die verschwommene Grenze zwischen Luft und Flüssigkeit und den Parallaxenfehler. Die erstere wird allgemein dadurch vermieden, daß man die untere Begrenzungslinie des schwarzen Meniskus als Norm annimmt, was allerdings bei dunkleren Flüssigkeiten (Chamäleonlösung) nicht angeht. Diese Linie wird viel schärfer begrenzt, wenn man das Licht von unten dadurch abhält, daß man ein Blatt schwarzes Papier mit der Oberkante einige Millimeter unter den Meniskus hält. Allenfalls kann man dies sogar durch die geschlossenen Finger der Hand ersetzen. Eine besondere Beleuchtung des oberen Teiles ist kaum erforderlich. Statt des schwarzen Papieres verwendet G. Bergmann (Zsch. angew. Ch. 1898, 853) eine geschwärzte Holzklammer mit Griff, die auf die Bürette von der Seite her aufgesteckt wird; er fügt dazu noch eine darauf aufgeschraubte Platte von mattweißem Glase. Schellbach versieht die Büretten mit zwei schmalen, weißen Längsstreifen an der Hinterwand, wodurch an der Meniskusgrenze eine feine Spitze entsteht, die man zum Ablesen verwendet.

Fig. 28.

Bei den Schwimmern (s. u.) verschwindet natürlich die durch die Unbestimmtheit des Meniskus verursachte Schwierigkeit, falls die Schwimmermarke genügend genau und fein eingeritzt ist.

Die zweite Unsicherheit entsteht durch die Parallaxe. Wenn man das Auge nicht ganz genau in der Ebene des Meniskus hält, wird die Ablesung um mehrere Hundertstel eines ccm zu hoch oder zu niedrig ausfallen können. Dies wird wegfallen, wenn man für die Ablesung eine kreisförmige Marke benutzt, die als ein einfacher Strich erscheinen wird, wenn sich das Auge genau in derselben Ebene befindet. Zu diesem Zwecke erfand zuerst Erdmann einen Schwimmer von zylindrischer Gestalt, der aber nicht allein durch sein häufiges Steckenbleiben, besonders beim Auffüllen der Bürette, viel Ärgernis bereitet, sondern auch durch seine häufige Schiefstellung und vor allem durch das ungleiche kapillare Aufsteigen der Flüssigkeit zwischen seiner Außenwand und der Innenwand der Bürette die von ihm erhoffte größere Genauigkeit der Ablesung ganz illusorisch macht, und der daher wohl von der Mehrzahl der Chemiker auf die Länge nicht benutzt wird.

Fig. 29.



Bedeutend besser ist der in Fig. 29 gezeigte Kugelschwimmer von Beutell, bei dem die Kapillaritätswirkungen fortfallen. Mit einem guten, wirklich senkrecht hängenden Schwimmer der Art kann ein Geübter recht gut 0,01 cm schätzen, jedenfalls viel sicherer als ohne Schwimmer bei gewöhnlichen Büretten, ohne Ringmarken (vergl. meine dem V. Kongreß f. angew. Chem. gemachten Mitteilungen). Oft sind solche Schwimmer nicht richtig belastet und hängen schief; diese sind unbrauchbar.

Um mit dem Schwimmer Ablesungen auf 0,01 ccm zu machen, wird man allerdings am besten eine Lupe, oder, wenn man ganz sicher gehen will, ein Ablesefernrohr verwenden; illusorisch wird aber diese Genauigkeit, wenn die Bürettenfehler zu groß sind, oder wenn die Teilstriche dafür zu grob und ungleichförmig sind, was häufig genug der Fall ist. Darum ist auch die von Prinzl vorgeschlagene Nonius-Teilung des (Erdmannschen) Schwimmers, so unanfechtbar diese Verbesserung im Prinzip ist, kaum in Gebrauch gekommen, auch wohl gerade, weil sie nur auf zylindrische Schwimmer anwendbar ist, deren Übelstände oben erwähnt worden sind.

Die Zweckmäßigkeit der Anwendung von Schwimmern wird allerdings vielfach bestritten, z. B. von Reinitzer, Andrews, Jul. Wagner, Kreitling, Schloesser. Die Mehrzahl dieser Einwendungen bezieht sich aber auf den auch von mir durchaus verworfenen zylindrischen Erdmannschen Schwimmer, während ich mit dem Beutellschen Kugelschwimmer von richtiger Qualität bei mir selbst und meinen Schülern fortwährend sehr gute Erfahrungen gemacht habe (s. o.).

Für etwas stärkere Chamäleonlösung sind wegen ihrer dunklen Färbung gewöhnliche Schwimmer nicht verwendbar. Der von Rey (Berl. Ber. **24**, 2098) angegebene Doppelkugelschwimmer, dessen eine Kugel aus der Flüssigkeit hervorragt und die Marke trägt, ist nach vieljährigen Versuchen von mir wieder aufgegeben worden, weil es zu schwierig ist, solche Schwimmer zu bekommen, die senkrecht hängen, und weil die obere Kugel zu klein ausfallen muß. Etwas besser sind die von Diethelm (Chem.-Ztg. 1902, No. 53) konstruierten Schwimmer, deren obere Kugel aber ebenfalls unvermeidlicherweise zu klein ist, und der aus diesem Grunde auch öfters versagt.

Wegen der vielen im Handel vorkommenden schlechten Schwimmer und des häufig unrichtigen Gebrauches derselben sind, wie wir gesehen haben, viele Chemiker gegen diese überhaupt eingenommen (s. o.) Die Kaiserliche Normal-Eichungs-Kommission verwirft sie ebenfalls und will sie dadurch ersetzen, daß nach ihren Vorschriften die Marken für die Teilungen die Bürette entweder voll oder zu $^3/_5$ oder $^1/_2$ umfassen; man muß dann die Bürette so stellen, daß sich die Marken an der linken Seite befinden, vorn und hinten sichtbar sind und bei richtiger Haltung des Kopfes an der Ablesungsstelle nur als ein Strich erscheinen. Hierdurch wird allerdings der Zweck erreicht, die Parallaxe zu vermeiden, aber erstens bleibt hier die Unsicherheit der Meniskusablesung bestehen, die man eben bei allen Büretten durch irgend eine Art Blende vermeiden muß, und zweitens kommen solche Büretten teuer zu stehen (ca. 1,50 bis 2 M. teurer als gewöhnliche Büretten von gleicher Genauigkeit). Auch sollen sie nach Auskunft von Verfertigern zerbrechlicher sein als die Büretten mit schmalen Strichen. Wo es auf die Kosten nicht ankommt, sind solche Büretten in der Tat recht empfehlenswert, obwohl ihnen zuweilen auch Ermüdung des Auges vorgeworfen wird. Sowohl die größere Zerbrechlichkeit wie auch die angebliche Ermüdung des Auges wird allerdings von Schloesser bestritten.

Die beste Lösung der Aufgabe, sowohl die Parallaxe zu vermeiden, wie eine schärfere Ablesung herbeizuführen, wird nach meinen bisherigen Erfahrungen durch die von Dr. H. Göckel (Chem.-Ztg. 1903, 1036) konstruierte Visierblende, Fig. 30, gegeben, welche sowohl Schwimmer wie Ringmarken entbehrlich macht. Sie beruht auf ganz ähnlichem Prinzip wie die Klammern von Bergmann (S. 56) und wird wie diese 2—3 mm unterhalb der tiefsten Stelle des Meniskus auf die Bürette geklemmt, was infolge der von Göckel gewählten Querschnittsform bei Röhren von 9—20 mm Durchmesser mit einer und derselben Klammer angeht, sodaß dieses System zugleich das denkbar billigste ist. Die schwarze Klammer blendet das überflüssige Licht ab und erzeugt eine sehr scharfe, schwarze Grenzlinie. Nötigenfalls kann man, besonders

bei nicht ganz gutem Lichte, auch ein Blatt weißes Papier hinter die Bürette halten, um die Einteilung besser zu beleuchten, oder kann ein solches mit einem Reißnagel an der Klammer befestigen, was die zerbrechliche matte Scheibe Bergmanns vollständig ersetzt. Das Neue an der Göckelschen Blende ist die Vermeidung der Parallaxe dadurch, daß die Öffnung der Blende genau senkrecht zu deren Horizontalflächen geführt ist. Angeschraubte Metallscheibchen bewirken, daß beim Öffnen und Schließen der Blende deren Bewegung stets in derselben Ebene erfolgt. Man braucht also, um die Parallaxe zu vermeiden, nur das Auge in solche Höhe zu bringen, daß die Vorder- und Hinterkante der oberen Blendenfläche sich decken. Bei einem Quecksilbermeniskus wird, wie die Figur zeigt, derselbe Zweck erreicht, indem man die Blende 2—3 mm über demselben anlegt. Die Göckelsche Blende hat sich in meinem Laboratorium ausgezeichnet bewährt und hat auch für gewöhnliche

Fig. 30.

Büretten mit kurzen Strichen die Anwendung von Schwimmern vollkommen entbehrlich gemacht. Sie wird auch bei undurchsichtigen Lösungen (Chamäleon) zur Vermeidung der Parallaxe angewendet, obwohl man hier natürlich keinen Meniskus sieht.

Die Büretten, Pipetten und anderen Meßgefäße müssen vor ihrer Anwendung einer guten Reinigung, vor allem auch von fettigen Substanzen unterzogen werden. Dazu wird empfohlen: Alkohol und Äther, starke Natronlauge, gefolgt von Wasser, Salzsäure und wieder Wasser; starke Salpetersäure; angesäuerte Chamäleonlösung (1—2 Tage). Am gebräuchlichsten ist wohl ein Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumbichromat, das man mehrere Monate lang verwenden kann; in hartnäckigen Fällen im warmen Zustande anzuwenden. (Empfohlen auch von Jul. Wagner, Maßanal. Studien S. 13.)

Die Kais. Normal-Eichungs-Kommission (Mitteil. 1902, 179) verwirft nicht nur, gewiß mit Recht, als Reinigungsmittel die zuweilen empfohlene Flußsäure, sondern auch alle anderen stark wirkenden Chemikalien, was doch wohl zu weit geht. Sie zieht Seifenwasser

(eventuell konzentriert und heiß anzuwenden) vor, das man je nach der Art der Geräte mittels starkhaariger Bürsten oder durch Schütteln mit Fließpapier anwendet. Auch nach meinen Erfahrungen ist die mechanische Reinigung in oben erwähnter Art jeder anderen vorzuziehen. (Vgl. darüber besonders Schloesser, Ztschr. angew. Chem. 1903, 962).

Nicht genügend gereinigte Büretten etc. verursachen durch Anhängen von Tropfen im leeren Teile starke Fehler. Solche Instrumente, die sich trotz aller Mühe hiervon nicht befreien lassen, sind nur für grobe Betriebskontrollen u. dgl. zu verwenden.

Verschiedene Flüssigkeiten verursachen verschiedene Benetzung des Glases, weshalb dann beim Ablaufen verschiedene Volumina erhalten werden. Hierüber hat Jul. Wagner (a. a. O. S. 13) Versuche angestellt, wonach im allgemeinen die hierdurch verursachten Fehler nicht in Betracht fallen, doch beträgt bei konzentrierter Schwefelsäure die am Glase zurückbleibende Menge viel mehr als bei wäßrigen Flüssigkeiten (0,7 ‰ gegen 0,2 ‰), was z. B. bei der Analyse der Nitrose in Betracht zu ziehen ist.

Von Büretten-Stativen und Haltern wird man in technischen Laboratorien wohl keine der komplizierteren Formen, sondern nur die einfachen und billigen verwenden, namentlich diejenigen, bei denen eine größere Anzahl von Büretten nebeneinander aufgestellt werden kann. Sehr nötig ist es, solche Formen zu wählen, bei denen nicht ein Teil der Teilung durch den Halter verdeckt wird. Eine äußerst einfache und billige Form von Haltern zeigt Fig. 31[1]). Die Bürette liegt einerseits in den halbrunden Ausschnitten des Holzes und wird an diese durch die Darmseite *a* vermittels des drehbaren Stiftes *b* angepresst. Durch Drehung von *b* kann man *a* so weit auslassen, daß man die Bürette leicht hinein- oder herausnehmen kann.

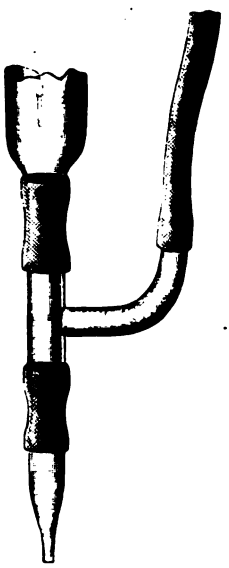
Sehr allgemein verwendet man in technischen Laboratorien Büretten mit Vorrichtung zum Füllen von unten mittels eines unten angeschmolzenen Seitenröhrchens oder (was sich an jeder gewöhnlichen Bürette anbringen läßt) mittels eines zwischen das untere Ende der Bürette und die Auslaufsspitze eingeschalteten T-Stückes, an dessen Horizontalarm sich ein Kautschukrohr anschließt, das zu einem höher aufgestellten Vorratsgefäß führt (Fig 32). Durch einen eingeschalteten Quetschhahn oder Glashahn wird nach Bedarf die Bürette von unten gefüllt, was einen augenfälligen Gewinn an Zeit und Reinlichkeit mit sich bringt. Auch für Flüssigkeiten, die nicht mit Kautschuk in Berührung gebracht werden dürfen, ist dieses Füllungsprinzip vorgeschlagen

[1]) Ich habe diese Form in amerikanischen Laboratorien gesehen und C. Desaga in Heidelberg veranlaßt, sie anzufertigen.

worden, z. B. von Gawalowski (Zsch. f. anal. Ch. **24**, 218), indem man zwischen der Bürette und der Vorratsflasche eine unten an der Bürette angeschmolzene, oben heberförmig in die Flasche eintauchende starre Glasverbindung anbringt. Dies ist aber ein viel zu zerbrechlicher

Fig. 31.

Fig. 32.



Apparat, der schon bei Erschütterungen des Bodens zu Schaden kommt, und er ist auch darum zu verwerfen, weil es dabei fast unmöglich ist, eine Bedingung zu erfüllen, die allerdings auch sonst wohl oft vernachlässigt werden mag, deren genaue Beachtung aber unbedingt vorgeschrieben

werden muß. Man muß nämlich, gleichviel ob man eine stehende Nachlaufvorrichtung besitzt oder ob man die Büretten von Hand auffüllt, die Vorratsflaschen für Normallösungen mindestens einmal täglich, am besten bei Beginn der Tagesarbeit, gut umschütteln, um das aus der Flüssigkeit abdunstende Wasser, das sich im oberen leeren Teile des Gefäßes kondensiert, wieder mit der Lösung zu vereinigen. Daß man das Vorratsgefäß, wenn es in der oben beschriebenen Weise mit der Bürette zum Nachlaufen verbunden ist, durch Röhren mit Chlorcalcium, Ätzkali u. s. w. nach außen abschließen oder (was weniger bequem ist) daraus ein Rohr oben in die Bürette zurückführen muß, um Veränderung durch Verdunsten von Wasser, Anziehung von Kohlensäure oder Sauerstoff u. dgl. zu vermeiden, versteht sich von selbst. Man übersehe auch nicht, jedesmal vor dem ja nur in größeren Zeiträumen nötigen Auffüllen des kleineren, zum Speisen der Büretten dienenden Gefäßes das große Vorratsgefäß, in dem die Hauptmenge der Normallösung aufbewahrt wird und das häufig 50 l und mehr faßt, trotz der dadurch verursachten Mühe ebenso, wie oben für das kleinere Gefäß vorgeschrieben, umzuschütteln. Bei Anordnung der bekannten eisernen Säureballonständer kann man dies ohne Hilfe allein ausführen.

Fig. 38.

Für recht viele Zwecke sind die u. a. von O. Knöfler konstruierten Apparate sehr gut zu verwenden, bei denen die Bürette auf der Vorratsflasche selbst steht und durch Einblasen mittels eines Gummiballes von unten gefüllt wird. Die Apparatenhandlungen führen verschiedene Formen dieser Apparate. Hierbei kann man auch Berührung mit Kautschuk ausschließen, ohne das Umschütteln der Flasche unmöglich zu machen.

Sehr gut kann man damit auch eine (ebenfalls in den Handlungen in verschiedenen Ausführungsarten vorhandene) Überlaufvorrichtung verbinden, bei denen man nicht auf den Nullpunkt einzustellen braucht,

weil dieser durch das Oberende der Bürette selbst gebildet wird und das beim Einfüllen Überlaufende immer wieder in das Gefäß zurückläuft. Fig. 33 zeigt eine solche Form (von Paul Altmann in Berlin); eine andere werden wir sofort bei den Pipetten kennen lernen.

Pipetten.

Über in kleinere Einheiten eingeteilte Meßpipetten ist hier weiter nichts zu sagen und ist nur auf S. 47 zu verweisen, was die Art ihres Gebrauches betrifft. Man braucht selten solche Pipetten in größeren

Fig. 34.

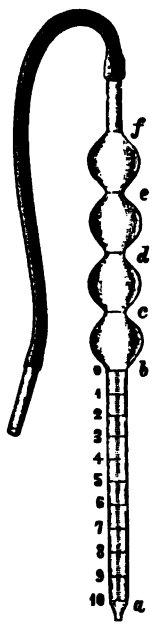
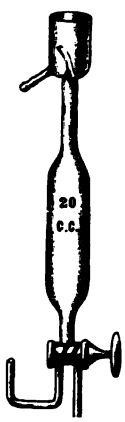


Fig. 35.

Fig. 36.



Dimensionen, meist nur 1 ccm (in $^1/_{100}$ geteilt), 2 ccm (in $^1/_{50}$ geteilt) und 5 ccm, allenfalls 10 ccm (in $^1/_{20}$ oder $^1/_{10}$ geteilt). Da sie meist zur Abmessung der zu analysierenden Lösung dienen, so ist auf ihre Richtigkeit besonderes Gewicht zu legen.

Die von O. Bleier (Chem.-Ztg. 1897, 1028 u. s. w.) angegebenen Meßgefäße, von denen Fig. 34 die Meßpipette zeigt, sollen mittels einer und derselben Pipette, sagen wir Mengen bis 50 ccm in beliebigen Größen ausfließen lassen, je nachdem man die Punkte *b*, *c*, *d*, *e* oder *f* als Nullpunkte annimmt. Zwischen *b*—*c*, *c*—*d*, *d*—*e*, *e*—*f* müssen immer

ganz genau 10 ccm enthalten sein und die Verbindungsröhrchen nicht zu weit sein, sonst würde dieses recht sinnreiche Prinzip keinen praktischen Wert haben.

Auch über die Art des Gebrauches von Vollpipetten sei auf S. 47 verwiesen. Man verwendet „Pipetten auf Abstrich", bei denen nur eine obere Marke vorhanden ist, nach meinem Dafürhalten besser nur für weniger wichtige Zwecke, namentlich Betriebsanalysen; da, wo es auf möglichst große Genauigkeit in der Abmessung ankommt, bedient man sich lieber der Pipetten, welche auch eine untere Marke besitzen, die am besten gerade über der Verengerung angebracht ist, an der Stelle, bis zu welcher die Pipette bei verdünnten Lösungen von selbst ausläuft, sodaß man nicht leicht aus Versehen über diesen Punkt hinauskommen wird. Hierbei wird auch die von Jul. Wagner bei Pipetten mit zwei Marken bemerkte Ermüdung nicht eintreten, auch wenn man die zum Nachlaufen nötige Zeit verstreichen läßt, am besten in der Art, daß man die Pipette bis einige mm über die untere Marke auslaufen läßt, $^1/_4$ Minute wartet (vgl. S. 47), dann bis zur Marke ablaufen läßt und schließlich abstreicht. Man vergesse nicht, ehe man auf die obere Marke einstellt, die den unteren Teil der Pipette außen benetzende Flüssigkeit mit reinem Wasser abzuspülen.

Da, wo man sehr häufig mit der Pipette eine und dieselbe Menge abzumessen hat, sind die sich selbsteinstellenden Pipetten (Überlauf-Pipetten) sehr angebracht, am meisten da, wo es sich um größere Mengen (50—100 ccm) handelt, aber oft auch in anderen Fällen. Fig. 35 und 36 zeigen solche Pipetten, die natürlich auch in anderen Formen vorkommen.

Man übersehe nicht, daß bestenfalls das Messen in Pipetten dem Wägen auf einer analytischen Wage an Genauigkeit weit nachsteht. Das gerade für technische Zwecke so sehr gebräuchliche Verfahren, eine größere Menge von Substanz abzuwägen, in einem Meßkolben aufzulösen und davon mittels einer Pipette einen aliquoten Teil zur Analyse herauszunehmen, ein Verfahren, dessen große Vorteile für viele Zwecke hier gar nicht erörtert zu werden brauchen, ist selbst bei sorgfältiger Kalibrierung der Meßgefäße (ohne eine solche ist es ganz zu verwerfen) in Bezug auf die eigentliche analytische Operation nie so genau als die Abwägung einer geringeren Menge von Substanz und direkte Analyse derselben. Allerdings kann letzteres durch die Schwierigkeit, eine gute Durchschnittsprobe in kleinem Maßstabe zu erhalten, wieder mehr als aufgewogen werden.

Qualität des Glases für Maßanalyse.

Es ist sehr wichtig, auf diese zu achten und zwar nicht allein auf das für die Meßinstrumente (Büretten, Kolben etc.) verwendete Glas, in Bezug worauf man ja vom Hersteller der Instrumente abhängig ist, sondern ganz ebenso auf das Material der beim Titrieren angewendeten Bechergläser und Kolben. Es ist längst bekannt, daß viele Gläser schon durch destilliertes Wasser, noch mehr aber durch Alkalien langsam angegriffen werden und sowohl Kieselsäure, wie auch Alkali abgeben. Gegen Säuren leisten sie viel mehr Widerstand. Früher kam es oft vor, daß Büretten, in denen Natronlauge längere Zeit stand, Risse bekamen; neuerdings scheint dies weniger vorzukommen. (Ich habe seit vielen Jahren keinen einzigen Fall der Art gesehen.) Doch wird man alkalischen Normalflüssigkeiten, die in gewöhnlichem Glase längere Zeit gestanden haben, nicht ohne Nachprüfung trauen können.

Ungleich stärker ist der Angriff auf das Glas beim Erhitzen. Schon aus diesem Grunde ist die größere Schärfe des Farbenwechsels bei Phenolphtaleïn und Lackmus gegenüber Methylorange in sehr vielen Fällen in der Praxis ganz trügerisch, denn da man bei den erstgenannten Indikatoren längere Zeit kochen muß, um die Kohlensäure auszutreiben, so wird, wenn man dies in Gefäßen aus gewöhnlichem Glase tut, leicht die Titration einen merklich zu hohen Alkaligehalt ergeben. Hiergegen kann man sich durch Anwendung von Porzellangefäßen oder, wenn auch keineswegs vollständig, durch diejenige von besonders zu diesem Zwecke fabrizierten Glassorten (Jenaer Resistenzglas) schützen.

Daß auch jezt noch ganz stark alkalisch reagierendes Glas im Handel vorkommt, zeigt eine Mitteilung von C. Liebermann (Berl. Ber. 1898, 1818).

Ich habe mich überzeugt, daß bei längerem Kochen von normalen Natriumkarbonatlösungen nicht nur das gewöhnliche Thüringer Glas ganz erhebliche, sondern auch das Jenaer Resistenzglas noch ganz merkliche Mengen von Natron (und Kieselsäure, unter Ausscheidung von Calciumsilikat) in Lösung gehen läßt.

Indikatoren für Acidimetrie und Alkalimetrie.

Diese beiden Operationen gehören zusammen und werden deshalb hier gemeinschaftlich behandelt. Sie beruhen darauf, daß beim Zusammentreffen von sauer und alkalisch reagierenden Lösungen, die aber nicht notwendig freie Säuren oder Alkalien zu enthalten brauchen, ein bestimmter Punkt erreicht wird, bei dem ein der Lösung zugesetzter Indikator seine Farbe ändert.

Die Zahl der vorgeschlagenen Indikatoren ist außerordentlich groß. Die Mehrzahl derselben ist freilich wohl außer von ihren Erfindern nur wenig angewendet worden; viele derselben sind überhaupt gar nicht für genaueres Arbeiten brauchbar und die allermeisten sind jedenfalls überflüssig, da sie vor den drei gebräuchlichsten gar keine Vorzüge haben. Ich verweise deshalb auf die Aufzählungen in Mohr-Classens Titriermethode, S. 75—76, in Cl. Winklers Prakt. Üb. in der Maßanal. 3 Aufl., S. 31—36 und die Monographie über Indikatoren von Fr. Glaser (Wiesbaden 1901)[1]). In allgemeinem Gebrauch geblieben sind nur drei Indikatoren, welche für alle Fälle ausreichen: Lackmus, Methylorange und Phenolphtalein. Eigentlich ist auch der Lackmus, obwohl der älteste und früher so gut wie allgemein gebrauchte Indikator, noch entbehrlich (auch nach Clemens Winkler) und tatsächlich in vielen Laboratorien nur in Form von Lackmuspapier im Gebrauche; aber da nicht alle Augen ebenso empfindlich für den Umschlag bei Methylorange wie bei Lackmus sind, so hat schon aus diesem Grunde, abgesehen von der Macht der Gewohnheit, der Lackmus noch immer große Verbreitung.

Man teilt die Indikatoren gewöhnlich (auch nach Glaser) in drei Klassen ein: 1. solche, die wenig oder fast gar nicht empfindlich gegen schwache Säuren, wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Kieselsäure, Borsäure sind, 2. solche von mittlerer Empfindlichkeit und 3. solche, welche gegen die schwächsten Säuren fast ebenso empfindlich wie gegen die stärksten sind. Die Indikatoren der ersten Klasse haben ausgeprägt saure Eigenschaften; sie bilden mit allen, auch mit schwachen Basen Salze, die eine bestimmte Färbung haben und die nur durch stärkere Säuren zersetzt werden, unter Bildung einer anderen Farbe, welche demnach der freien Farbsäure zukommt. Sie sind daher gegen Alkalien und starke Säuren empfindlich, gegen schwache Säuren unempfindlich. Hauptrepräsentant: Methylorange, ferner einige andere Azofarbstoffe, wie Tropäolin 00, Kongorot, Benzopurpurin; dann Lackmoid, Cochenille und besonders alkali-empfindlich das Jodeosin.

Die dritte Klasse hat äußerst schwach sauren, meist nur phenolartigen Charakter; daher werden schon durch die schwächsten Säuren ihre Salze zersetzt. Diese Indikatoren sind sehr empfindlich gegen Säuren, selbst Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, aber weniger empfindlich gegen Basen. Der wichtigste Indikator dieser Klasse ist das Phenolphtalein, daneben Kurkuma, Rosolsäure, Flavescin etc.

Die zweite Klasse bildet den Übergang zwischen beiden; sie ist gegen schwache Säuren schon etwas empfindlich, aber weniger als die

[1]) Eine andere Monographie über Indikatoren ist: A. T. Cohn, Indicators and Test-Papers, New-York, 1899.

dritte, und zeigt gerade deshalb bei den Titrierungen oft allmähliche Übergänge oder solche, die nicht mit der Bildung bestimmter Verbindungen zusammenfallen. Wenn man die bei einer Titration frei werdenden schwachen Säuren, wie CO_2 und H_2S, durch Kochen entfernen kann, so wirkt diese Klasse wie die erste. Hauptrepräsentant dieser Klasse ist Lackmus, daneben Phenacetolin, Alizarin, Hämatoxylin, Paranitrophenol etc.

Da nun als Normalflüssigkeiten durchgängig starke Säuren (Salzsäure oder Schwefelsäure; Oxalsäure wird in der Alkalimetrie kaum mehr angewendet) und starke Basen gebraucht werden, so ergeben sich folgende Schlüsse über die Verwendung der Indikatoren:

Die starken Mineralsäuren lassen sich mit allen Indikatoren scharf titrieren, jedoch ohne weiteres und an der Kälte nur mit denen der ersten Klasse, während bei der dritten und auch schon der zweiten Klasse die Normallaugen kohlensäurefrei sein müssen, oder aber die Titrierung im Kochen ausgeführt werden muß.

Die mittelstarken organischen Säuren (Oxalsäure, Milchsäure, Weinsäure u. s. w.) können nicht mit den Indikatoren der ersten, wohl aber mit denen der zweiten Klasse titriert werden, besser aber mit denen der dritten Klasse, unter denselben Bedingungen für die Normallaugen wie oben.

Die mittelstarken, mehrwertigen Mineralsäuren (Phosphorsäure, schweflige Säure) lassen sich gar nicht mit den Indikatoren der zweiten Klasse titrieren, wohl aber mit denen der ersten und der dritten Klasse, welche dabei verschiedene Sättigungszustände zeigen, wie wir unten sehen werden.

Die schwachen Säuren, organische und anorganische, lassen sich, wenn überhaupt, nur mit Indikatoren der dritten Gruppe titrieren.

Die starken Basen (Kali, Natron, Baryt, Kalk) lassen sich mittels aller Indikatoren scharf titrieren.

Die mittelstarken Basen (Ammoniak, Aminbasen) lassen sich scharf nur mit den Indikatoren der ersten Gruppe und einigen wenigen der zweiten, gar nicht mit denen der dritten titrieren.

Die schwachen Basen (Anilin, Pyridin) lassen sich selbst mit den Indikatoren der ersten Klasse nicht ganz scharf, mit denjenigen der übrigen Klassen gar nicht titrieren.

Jul. Wagner (Zsch. anorg. Ch. **27**, 138) verwirft die obige Einteilung zu Gunsten einer wissenschaftlicheren in: A. Indikatoren mit einwertigem charakteristischem Ion (1. Anion, 2. Kation) und B. solche mit mehrwertigem Ion (1. positivem und negativem Ion = amphotere Elektrolyte, 2. ein- und zweiwertiges Anion oder Kation). Bei A tritt keine Zwischenfarbe auf, wohl aber bei B. Die meisten Indikatoren gehören

in die Gruppe A 1, nur wenige in A 2 und B 2. Das Methylorange gehört zu Klasse B 1. Diese Einteilung wird bisher in der Praxis nicht gebraucht.

Über die Empfindlichkeit der Indikatoren sind viele Versuche gemacht worden, von deren Wiedergabe wir absehen, da erstens die Angaben einander häufig widersprechen und zweitens die Empfindlichkeit von verschiedenen anderweitigen Einflüssen, wie Temperatur, Verdünnung, Gegenwart anderer Körper (Salze, Alkohol etc.), so sehr beeinflußt wird, daß man für jeden Spezialfall doch nicht viel Anhalt an solchen allgemeinen Angaben hat. Wir können uns nur mit folgendem begnügen.

Nur in ganz seltenen Fällen in der Alkalimetrie und Acidimetrie wird es angezeigt sein, mit schwächeren als mit $^1/_{10}$ N.-Flüssigkeiten zu titrieren, und zwar gerade deshalb, weil nur ganz wenige Indikatoren dann schon empfindlich genug sind, um für 1—2 Tropfen der Normalflüssigkeit einen scharfen Umschlag zu zeigen (z. B. Jodeosin in ätherischer Lösung für $^1/_{100}$ Normallösungen).

Bei $^1/_{10}$ N.-Flüssigkeiten findet man schon Unterschiede für die gewöhnlichen Indikatoren. Für die meisten Augen ist, bei Abwesenheit aller schwachen Säuren (CO_2, H_2S), der Übergang bei Phenolphtalein oder auch gut gereinigtem Lackmus schon auf 1 Tropfen, bei Methylorange erst bei 2 Tropfen deutlich. Illusorisch wird aber dieser Unterschied dadurch, daß man in der Praxis die Anwesenheit kleinerer oder größerer Mengen von CO_2 selten vermeiden kann, und daß in der Hitze alle Indikatoren weniger empfindlich sind.

Bei Normallösungen von $^1/_5$ N.-Stärke und darüber ist die Empfindlichkeit der drei Hauptindikatoren genügend für einen Umschlag auf einen einzigen Tropfen; mit den übrigen Indikatoren befassen wir uns großenteils gerade deshalb nicht, weil ihre Empfindlichkeit geringer ist.

Küster und Grüters (Z. anorg. Ch. **35**, 454) finden, daß die orange (bräunliche) Mittelfarbe bei Methylorange bei gleicher Wasserstoffionen-Konzentration erreicht wird, also die dafür erforderliche Säuremenge etwa dem Flüssigkeitsvolum proportional ist. Bei 50 ccm Wasser braucht man zum Umschlage 0,03 ccm, bei 100 ccm 0,06, bei 200 ccm 0,12 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure. Ebenso wird bei Gegenwart von Chloriden (also mehr Chlorionen) mehr Säure verbraucht.

Am schärfsten wird nach Küster und Grüters der Neutralisationspunkt durch Leitfähigkeitsmessung erkannt, was namentlich dann in Betracht kommt, wenn Niederschläge oder Färbungen die Anwendung von Farbenindikatoren unmöglich machen.

Lösungen, die mit einem Indikator auf Hydroxylionen (Phenolphtalein) eingestellt sind, sind bei Benutzung eines Indikators auf Wasserstoff-Ionen (Methylorange) nicht scharf richtig (vgl. S. 72).

Alkohol (auch Aceton) beeinträchtigt die Empfindlichkeit der Indikatoren und sollten daher größere Mengen desselben in den zu titrierenden Flüssigkeiten möglichst vermieden werden. Bei Phenolphtalein insbesondere treten dadurch große Unregelmäßigkeiten auf. Wenn ein Zusatz von Alkohol nicht zu vermeiden ist, so wird am besten ein blinder Versuch darüber gemacht, wieviel Säure bezw. Lauge eine mit ebensoviel Alkohol versetzte Menge von reinem Wasser braucht, ehe die Farbe umschlägt, und dies wird dann in Rechnung gezogen. Alkaloide müssen zuweilen in stark alkoholischer Lösung titriert werden, was am besten mit Lackmoid geht.

Neutralsalze, die an und für sich keine Farbenänderung des Indikators verursachen, beeinflussen im allgemeinen den Farbenumschlag beim Titrieren nur dann, wenn sie in großer Konzentration vorhanden sind, was ja meist leicht vermieden werden kann. Dies gilt in erster Linie von den Alkalichloriden oder Sulfaten, die sich beim Titrieren selbst bilden. Doch haben Lunge und Lohöfer (Z. angew. Ch. 1901, 1129) nachgewiesen, daß eine gewisse Menge Na Cl geradezu nötig ist, um die Titrierung von Natriumsilikat, Natriumkarbonat und Schwefelnatrium mit Phenolphtalein genau zu machen; vgl. auch Küster (Z. anorg. Ch. **13**, 145). Ein großer Überschuß von Na Cl wirkt allerdings in der entgegengesetzten Richtung, wenn nicht starke Verdünnung vorhanden ist.

Durch Erwärmen ändern sich häufig die Farben auch ohne Zusatz von Säure oder Lauge. Erhitzt man z. B. eine mit Natronlauge und Methylorange gerade auf orange neutralisierte Schwefelsäure, so ändert sich die Farbe in rein gelb, geht aber beim Erkalten wieden in orange über. In der Hitze wird also beim Titrieren von Säure mit Lauge bei Methylorange zu wenig gebraucht, beim Titrieren von Lauge mit Säure zu viel. Umgekehrt zeigt Phenolphtalein in der Hitze den Übergang aus rot in farblos zu früh. Bei Methylorange sind in der Hitze die Übergänge überhaupt unscharf, und dieser Indikator soll daher immer nur bei gewöhnlicher Temperatur oder wenig darüber verwendet werden; aber auch bei Phenolphtalein und Lackmus ist die Empfindlichkeit in der Hitze geringer, oder vielmehr es stellen sich etwas andere Endpunkte als in der Kälte ein, was bei diesen Indikatoren umsomehr berücksichtigt werden muß, als man bei ihrer Anwendung meist kochen muß, um die Kohlensäure auszutreiben. Für genauere Bestimmungen muß man demnach bei Lackmus und Phenolphtalein immer bei etwas vorwaltender Säure kochen, dann erkalten lassen und nun erst austitrieren.

Daß man beim Erhitzen auf die Angreifbarkeit des Glases Rücksicht nehmen und solches demnach möglichst vermeiden muß, ist schon S. 65 erwähnt worden.

Theorie der Indikatoren. Die Anwendung von Indikatoren beruht darauf, daß sie bei Zusatz einer Säure oder einer alkalischen Flüssigkeit an einem bestimmten Punkte ihre Farbe ändern. Dieser Punkt kann mit dem zusammenfallen, was man gewöhnlich mit „Neutralität" bezeichnet, doch ist dies keineswegs immer der Fall. Wenn Lösungen von Salzsäure mit solchen von Ätznatron zusammenkommen, so wird allerdings bei allen im praktischen Gebrauch stehenden Indikatoren der Farbenumschlag eintreten, sobald auf ein Molekel HCl gerade ein Molekel NaOH kommt, also die Verbindung NaCl sich bilden könnte. Da man stets mit verdünnten Lösungen arbeitet, so ist nach den neueren Anschauungen nicht anzunehmen, daß wirklich nur die Verbindung NaCl als solche dann in der Lösung vorhanden ist; vielmehr wird der größte Teil derselben in freie Ionen von $Na^{\cdot}$ und Cl' dissoziiert sein, gerade wie schon vorher das Natron größtenteils in $Na^{\cdot}$ und OH', die Salzsäure in $H^{\cdot}$ und Cl' dissoziiert war. Die „Neutralisation" bedeutet vielmehr nur, daß nunmehr keine merklichen Mengen von Wasserstoff-Ionen, welche die saure Reaktion hervorrufen, noch Hydroxyl-Ionen, welche die alkalische Reaktion geben, mehr vorhanden sind, indem die $H^{\cdot}$-Ionen der Salzsäure sich mit den OH'-Ionen des Natrons geradeauf zu H_2O-Molekeln vereinigt haben.

Ob nun dieser Zustand eingetreten ist, wird daran erkannt, daß bei gewissen Farbstoffen schon der geringste Überschuß einer Säure oder aber einer Basis, also ganz wenige Wasserstoff- oder Hydroxyl-Ionen, eine deutliche Änderung der Farbe nach der einen oder der anderen Richtung hin zur Folge haben.

Eine Theorie der Indikatoren ist zuerst von Ostwald (Wissensch. Grundlagen der analyt. Chemie 1894, 2. Aufl., S. 103 ff.) aufgestellt worden. Weitere Beiträge hierzu haben u. a. geliefert Küster (Zeitschr. f. anorg. Ch. **18**, 127); Waddell (Chem. Cbl. 1898, II, 165); Jul. Wagner (Zeitschr. anorg. Ch. **27**, 142); Bredig und Winkelblech (Zeitschr. f. Elektroch. **6**, 35); Vaillant (Compt. rend. **186**, 1192; Chem. Cbl. 1903, II, 3); Roloff (Zeitschr. f. angew. Ch. 1902, 594 u. 599); Stieglitz (Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 1112), auf welche Quellen hier verwiesen werden muß.

Es sei also nur kurz darauf hingewiesen, daß die Indikatoren Säuren (in einigen wenigen Fällen auch Basen) sind oder enthalten, bei denen die Molekel eine andere Farbe als die Ionen haben. So sind z. B. die Säuren des Lackmus solche, deren Molekel rot, deren Anionen blau gefärbt sind, und die im reinen Zustande schwach, d. h. wenig dissoziiert sind, so daß eine Mischung beider Farben eintritt. Beim Zusatz von Wasserstoffionen, also Säuren, geht die Dissoziation der Lackmussäure fast ganz zurück, die blauen Anionen verschwinden und die rote

Farbe des Molekels tritt hervor. Es gehört aber dazu ein gewisses Minimum von Wasserstoffionen, so daß ganz schwache Säuren (CO_2, H_2S) kaum einwirken, Essigsäure dagegen schon ganz deutlich, außer wenn durch Zusatz von viel Natriumacetat die Dissoziation der Essigsäure so sehr zurückgedrängt wird, daß zu wenig freie Wasserstoffionen übrig bleiben. Beim Zusatz von Basen dagegen entstehen Salze der Lackmussäuren, die stets stark dissoziiert sind, so daß die blaue Farbe der Ionen hervortritt.

Noch weniger sauren Charakter hat das Phenolphtalein, dessen Molekel farblos, dessen Anionen rot gefärbt sind. Die wenigen in einer Lösung desselben vorkommenden freien H-Ionen werden schon durch die schwächsten Säuren (CO_2 u. dgl.) so weit zurückgedrängt, daß die roten Ionen ganz verschwinden und nur farblose Molekel zurückbleiben. Auch die neutrale wässerige Lösung zeigt noch keine merkliche Farbe. Bei starken Basen genügt schon die kleinste Spur, um die freien H-Ionen durch OH-Ionen wegzunehmen und ein Salz zu bilden, dessen Dissoziation die roten Phenolphtalein-Anionen zum Vorschein bringt. Bei schwächeren Basen dagegen, schon beim Ammoniak, bewirkt die in diesem Falle eintretende Hydrolyse, daß freie Basis und freie farblose Phenolphtalein-Molekel entstehen; damit rote Ionen in genügender Zahl auftreten können, muß schon mehr als ein Minimum von Basis zugesetzt werden, so daß doch eine Salzbildung und infolge davon auch die rote Färbung eintritt.

Andererseits ist Methylorange eine ziemlich starke Säure mit roten Molekeln und gelben Anionen, von welchen letzteren in einer neutralen Lösung schon so viele vorkommen, daß eine Mischfarbe entsteht. Beim Zusatze schwacher, also wenig dissoziierter Säuren wird die Dissoziation des Methylorange nicht vollständig rückgängig, so daß die Mischfarbe bleibt, umsomehr, wenn beim Titrieren eine größere Menge des Salzes der schwachen Säure entstanden ist; alsdann genügen die H-Ionen nicht, um die gelben Anionen des Methylorange zurückzudrängen. Dagegen ist dies der Fall beim Zusatz auch nur von ganz wenig starken Mineralsäuren, die fast ganz dissoziiert sind, also genügend H-Ionen frei machen, um die Ionisierung des Methylorange so gut wie vollständig aufzuheben und die roten Molekeln desselben zur Geltung zu bringen.

Kompliziertere Fälle werden wir bei den einzelnen Indikatoren besprechen.

Im allgemeinen muß darauf hingewiesen werden, daß bei Titrationen gleicher Substanzen mit denselben Normalflüssigkeiten, aber unter Anwendung verschiedener Indikatoren nicht identische Resultate erhalten werden, weil die Farbenübergänge den „Neutralisationspunkt" nicht identisch anzeigen. Es sind eben in einem Falle mehr H- oder aber

OH-Ionen erforderlich, als im anderen, um die eine Farbe in die andere umzuändern. So wird also z. B. eine Salzsäure, die, auf reine Soda mit Methylorange (natürlich kalt) eingestellt, sich als genau $^1/_5$ normal zeigt, nicht mehr genau $^1/_5$ normal sein, wenn man die Titration mit Phenolphtalein, auch unter Fernhaltung aller Kohlensäure, mit anhaltendem Kochen und allen übrigen Kautelen vornimmt. Man sollte daher soweit wie immer möglich die Normalflüssigkeiten mit demselben Indikator einstellen, mit dem sie später in der Praxis gebraucht werden sollen. Gesetzt auch, es stellte sich heraus, daß z. B. der eigentliche Neutralisationspunkt mit Phenolphtalein, bei Anwendung aller Kautelen, richtiger als mit Methylorange erreicht würde, so müßte man doch eine Normalsäure, die man später zum Titrieren in der Kälte, also mit Methylorange verwenden will, unbedingt nur mit dieser, nicht mit Phenolphtalein einstellen, und schon aus diesem Grunde muß man zur Einstellung eine Substanz (Soda) nehmen, die man mit Methylorange titrieren kann, während z. B. Kaliumtetroxalat sich nur mit Phenolphtalein titrieren läßt, also schon darum nicht als „Ursubstanz" in den Fällen verwendet werden sollte, wo man beim Gebrauche der Normal-Flüssigkeit mit Methylorange arbeiten will.

1. Methylorange.

Dieser Indikator ist die violette, krystallinische Dimethylanilin-p-azobenzol-p-sulfosäure oder auch deren gelbes, leicht in Wasser lösliches Natronsalz. Das letztere kommt zuweilen mit Dextrin verfälscht im Handel vor; solche Produkte sind nicht ganz klar löslich und sollten zurückgewiesen werden. Die violette, freie Säure kann nicht leicht verfälscht werden und ist vorzuziehen. Das Natronsalz kam einige Zeit lang als wirklicher Farbstoff unter dem Namen Poirriers Orange No. 3 im Handel vor, dann auch unter dem Namen Helianthin. Beide Namen sind, nachdem der vorliegende Körper gerade wegen seiner zu großen Empfindlichkeit und entsprechender Unechtheit als zum Textil-Farbstoff unbrauchbar erkannt worden war, auf andere Farbstoffe übertragen worden und sollten schon aus diesem Grunde nicht mehr für den Indikator gebraucht werden. Für diesen ist von mir, der ich ihn zuerst für diesen Zweck einführte (Berl. Ber. 1878, 1944; ausführlicher in Chem. Ind. 1881, 348 und in meinem Handbuche der Sodaindustrie, 1. Aufl., 1879), der Name „Methylorange" vorgeschlagen worden, der eine Hindeutung auf seine Zusammensetzung gibt und nicht das Schleppende des systematischen Namens hat[1]).

[1]) Es ist durchaus unbegründet, wenn man, wie dies z. B. von Glaser a. a. O. geschieht, das Natriumsalz als „Methylorange", die freie Säure als „Helian-

Nächst dem Lackmus ist das Methylorange wohl der verbreitetste aller Indikatoren, und vielerorts hat er die Lackmustinktur selbst ganz verdrängt. Freilich läßt er sich nicht überall anwenden, aber mit Hinzunahme von Phenolphtalein für gewisse Fälle erfüllt er in der Tat alle Erfordernisse eines Indikators für Alkalimetrie und Acidimetrie.

Selbst die Billigkeit spricht für Methylorange gegenüber Lackmus. Von ersterem verbraucht man nach Thomsons genauen Versuchen 0,5 ccm einer Lösung von 0,15 g im Liter für dieselbe Reaktion wie 0,5 ccm einer Lackmuslösung, welche 20 g des trocknen Extraktes im Liter enthält, also bei guter Ware etwa 60 g Lackmus entspricht. Demnach ist das Äquivalent von 1 g Methylorange 400 g Lackmus. Nun kostet aber 1 kg Methylorange 16 M., 1 kg Ia Lackmus, selbst bei Bezug von 100 kg, 3 M.; geringe Lackmussorten sind nominell billiger, in Bezug auf den Farbstoffgehalt in Wirklichkeit teurer. Die 400 kg Lackmus, welche die gleichen Dienste wie das eine kg Methylorange leisten, kosten also 1200 Mark, oder 75 mal soviel als die äquivalente Menge Methylorange[1])! Noch viel teurer sind natürlich die verschiedenen „gereinigten" Lackmuspräparate, Azolitmin etc.

Man löst von dem (reinen) Methylorange 1 g in 1 l Wasser auf und verwendet zu jeder Titration nur so viel, daß bei alkalischen Lösungen eine eben merklich gelbe Färbung auftritt, wozu etwa 2 Tropfen der obigen Lösung genügen werden. Sollte durch die Verdünnung bei der Titrierung selbst die Farbe gar zu schwach werden, so setzt man noch einen Tropfen des Indikators zu. Keinesfalls darf man von diesem gleich anfangs zu viel nehmen, da bei zu starker Färbung der Übergang unscharf wird. Deshalb wenden manche lieber eine verdünntere Lösung von Methylorange (etwa 1 : 10000) an, bei der man nicht so leicht den richtigen Zusatz überschreitet.

Eine andere, unbedingt zu beachtende Regel ist: daß man nur mit kalten Lösungen arbeite. In heißen Flüssigkeiten sind die Übergänge nur ganz allmählich und der Endpunkt ist nicht mit irgend welcher Sicherheit zu erkennen. Bis 30° darf man im Notfalle gehen,

---

thin" bezeichnet. Der letztere Name, der dem schon früher bekannten Poirrierschen Orange No. 3 als Handelsprodukt für die Färberei von einer Farbenfabrik gegeben wurde, bezog sich gerade immer auf das Natriumsalz. Ich selbst habe den Indikator anfangs immer in Form der freien Säure angewendet, erst später zuweilen auch als Natriumsalz, und habe den Namen „Methylorange" immer für beide angewendet, da sie sich als Indikatoren absolut gleich verhalten, es müßte denn das Salz durch etwas Natriumkarbonat verunreinigt sein, was aber bei der minimalen Menge des Indikators, die man anwenden muß, kaum je merklich sein wird.

[1]) Phenolphtalein kostet 30 M., Lackmoid 50 M. das kg.

aber besser ist es, bei gewöhnlicher Temperatur zu arbeiten (vgl. Lunge und Marmier, Z. ang. Ch. 1897, 3)[1]). Auch größere Mengen von Alkohol in der Lösung wirken störend. Die Empfindlichkeit nimmt auch mit Verdünnung der Flüssigkeit ab.

Die etwas rötlichgelbe Farbe des Indikators wird durch alkalische Flüssigkeiten in ein reines Gelb verwandelt. Dies geschieht nicht nur durch freie Alkalien, sondern auch durch lösliche Karbonate, Bikarbonate, Sulfide, Silikate, Borate, arsenigsaure Salze, fettsaure Salze und überhaupt die Salze aller schwachen Säuren. Beim Zusatze einer starken Mineralsäure (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure) zu Lösungen von Alkalien oder deren Salzen mit schwachen Säuren tritt keine Farbenänderung des Indikators ein, trotz des Freiwerdens von CO_2, H_2S oder anderen schwachen Säuren, bis ganz kurz vor der Bildung des normalen Salzes der starken Säure, NaCl, Na_2SO_4 oder $NaNO_3$, abgesehen natürlich von der an der Einfallsstelle der Säure auftretenden, beim Umrühren verschwindenden Färbung. Unmittelbar vor der Neutralisation geht die ganz schwach gelbliche Farbe in eine tiefere, bräunliche Nuance über, die man als Endpunkt der Reaktion nehmen kann. Beim Zusatz noch eines Tropfens der Normalsäure tritt dann plötzlich eine entschieden rote (nelkenrote) Färbung ein.

Küster (a. a. O.) hat darauf aufmerksam gemacht, daß freie Kohlensäure in reinem Wasser oder Lösungen von Neutralsalzen starker Säuren schon eine Rotfärbung des Methylorange verursachen. Da nun beim Titrieren von kohlensauren Salzen oder auch in den meisten anderen Fällen, wo man nicht mit absichtlichem Ausschluß aller Kohlensäure gearbeitet hat, die Flüssigkeit zuletzt mit CO_2 gesättigt sein wird, so dürfe man nicht bloß bis zu jener bräunlichen, früher als „Neutralfarbe" betrachteten Nuance gehen, sondern müsse so lange Säure zusetzen, bis ein wirkliches Rot auftritt. Um darüber sicher zu gehen, stelle man sich, ehe man darauf eingeübt ist, eine Vergleichslösung durch Einleiten von gewaschener Kohlensäure in reines Wasser, das mit 2 Tropfen des Indikators gefärbt ist, her.

Wenn man so verfahren will, so darf man selbstverständlich nicht übersehen, daß beim Titrieren von Säure mit Alkali der „Neutralisationspunkt" anders ausfallen wird als im umgehrten Falle, und man wird also stets die Titrierung nach derselben Richtung wie bei der Titerstellung selbst beendigen müssen, also eventuell durch Rücktitrieren.

---

[1]) Nach Glaser a. a. O. S. 51 leidet die Empfindlichkeit des Methylorange durch Titrieren in der Hitze an sich nicht, sondern nur in Gegenwart von Neutralsalzen. Da aber solche ja beim Titrieren immer entstehen, so bleibt das im Texte Gesagte bestehen.

Ich finde es, in Übereinstimmung mit vielen Fachgenossen, nach langer Erfahrung am sichersten, in beiden Fällen auf die bräunliche Übergangsfarbe zu titrieren, aber stets zu prüfen, ob durch den nächsten Tropfen die Farbe in entschieden rötlich, bezw. rein gelb umschlägt, und diesen Tropfen dann nicht mit einzurechnen. Am sichersten wird man gehen, wenn man nachher mit der anderen Titerflüssigkeit wieder auf die Übergangsfarbe zurückgeht und die hierzu verbrauchte Menge in Abrechnung bringt. Bei größerer Übung ist dies für die gewöhnlichen Tagesarbeiten garnicht erforderlich.

Nach Treadwell (a. a. O. S. 387) gehe man am sichersten, wenn man in der Kälte auf den ersten Farbenumschlag titriert, die Kohlensäure durch Kochen vertreibt und die nun gelb gewordene Lösung nach dem Abkühlen weiter auf die braune Nuance titriert. Übrigens gibt auch Treadwell weiterhin an (S. 394), daß dies nur bei $^1/_{10}$ N.-Säuren nötig sei, während bei $^1/_5$, $^1/_2$ oder $^1/_1$ N.-Säuren die Alkalikarbonate ohne weiteres in der Kälte auf den Umschlag von Gelb in Rotorange (d. h. bräunlich) genau titriert werden können. Wir werden aber sehen, daß man für unsere Zwecke nur ganz ausnahmsweise schwächere als $^1/_5$ N.-Säuren oder Laugen verwendet, so daß die von Treadwell gegebene Vorschrift nur selten zur Anwendung zu kommen braucht.

Übrigens finde ich, daß zwar Kohlensäure in destilliertem Wasser das Methylorange rötlich färbt (immerhin lange nicht mit der Nuance einer Spur von Salzsäure u. dgl.), daß aber in einer Lösung von reinem Chlornatrium von derselben Stärke, wie sie beim Titrieren zu entstehen pflegt, die Kohlensäure dieselbe bräunliche Nuance hervorruft, die ich als „Übergangsfarbe“ hingestellt habe, und daß es also geradezu unrichtig wäre, auf rein Rot zu titrieren.

Bei Anwendung von $^1/_1$ oder $^1/_2$ N.-Säure genügt unter allen Umständen ein einziger Tropfen, um den Farbenübergang mit voller Sicherheit zu erkennen, und das auch bei künstlicher Beleuchtung. Bei $^1/_5$ N.-Säure kann ebenfalls selbst ein vorher damit nicht Vertrauter nach einigen Versuchen, jedenfalls bei Vergleichung mit der wie oben hergestellten Normalfarbe, auf einen einzigen Tropfen genau arbeiten, doch nur bei ziemlich gutem Tageslicht oder bei weißem künstlichen Licht (am besten ist Auerlicht oder Acetylenlicht). Auch sollte man stets nicht nur unter dem Gefäße, mit dem man arbeitet, sondern auf 30 bis 50 cm ringsherum eine weiße Unterlage haben, wie übrigens bei allen farbigen Indikatoren. An trüben Tagen oder bei gewöhnlichem Gaslicht wird man leicht um 1—2 Tropfen unsicher sein. Bei $^1/_{10}$ N.-Säure ist die Unsicherheit natürlich noch entsprechend größer, doch hat die Anwendung einer so schwachen Normalsäure selbst für wissenschaftliche

Arbeiten nur selten einen Zweck und kommt für Fabriklaboratorien gar nicht in Betracht.

Es ist unleugbar, daß der Übergang von blau auf rot bei Lackmus und noch mehr derjenige von rot auf farblos oder umgekehrt bei Phenolphtalein für ungeübte Augen leichter zu erkennen ist, als derjenige von gelb auf bräunlichrot bei Methylorange. Aber bei $^1/_1$ oder $^1/_2$ N.-Säure sind diese Vorzüge überhaupt nicht merklich, und selbst bei $^1/_5$ N.-Säure kommt man nach einiger Übung ebensoweit mit Methylorange als mit den anderen Indikatoren. Da nun das Methylorange den enormen Vorzug besitzt, daß man damit bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten kann und sogar muß, daß also eine Störung durch Wirkung auf das Glas außer Betracht fällt und die Bestimmung in einem kleinen Bruchteile der bei den anderen Indikatoren (wegen des anhaltenden, nach jedem Säurezusatz vorzunehmenden Kochens) erforderlichen Zeit ausgeführt wird, so wird man nicht anstehen, diesen Indikator in allen dafür passenden Fällen (s. u.) den übrigen vorzuziehen, wie es z. B. auch Glaser tut (a. a. O. S. 50).

Übrigens ist auch bei den meisten übrigen Indikatoren der Umschlag in der Kälte empfindlicher als in der Hitze, und es ist deshalb umsoweniger günstig, daß man bei ihnen wegen des Einflusses der Kohlensäure so häufig heiß titrieren muß, umsomehr, als dies dann durchaus nicht in Glasgefäßen geschehen sollte (S. 65).

Die Chloride und Sulfate von Schwermetallen, wie $FeSO_4$, $FeCl_2$, $CuSO_4$, $CuCl_2$, $ZnSO_4$, die mit Lackmus sauer reagieren, zeigen sich gegenüber Methylorange neutral.

Nach dem Gesagten ist es klar, daß das Methylorange zur Titrierung von Basen, im besonderen des Gesamtalkalis, allen übrigen Indikatoren weit vorzuziehen ist. Es zeigt eben beim Zusatz von Mineralsäuren schon ein Minimum von Wasserstoffionen durch Auftreten der roten Farbe an. Es ist gleich anwendbar bei ätzendem Alkali, bei alkalischen Erden, bei Ammoniak, bei den Karbonaten und Bikarbonaten (bei Calciumkarbonat u. dgl. natürlich durch Zusatz von überschüssiger Säure und Rücktitrieren mit Natron), bei Silikaten, Boraten, arsenigsauren Salzen und vor allem auch bei Sulfiden, da der Schwefelwasserstoff durchaus nicht störend wirkt[1]). Die Fettsäuren der Seife u. s. w. sind ebenfalls ohne Wirkung, so daß man den Alkaligehalt der Seife in deren Lösung direkt damit titrieren kann.

Anilin, Toluidin, Chinolin, die gegen Lackmus und Phenolphtalein indifferent sind, verhalten sich gegen Methylorange als Basen und können

[1]) Für Silikat und Sulfid ist dies neuerdings von Lunge und Lohöfer wiederum scharf erwiesen worden (Zsch. angew. Ch. 1901, 1125).

mit diesem Indikator ziemlich gut titriert werden (Lunge, Dingl. Journ. 251, 40; ferner Chem. Ind. 1893, 490). Genauer, in der Tat ebenso gut wie bei Ammoniak, fallen die Resultate bei den organischen Aminbasen und bei Alkaloiden (in wäßriger Lösung) aus.

Aluminium-, Ferri-, Chromi- und Zinksalze sind gegen Methylorange neutral, so daß man dann in den Lösungen dieser Salze freie Mineralsäure, die etwa vorhanden ist, bestimmen kann, jedoch nur annähernd genau.

Besonders gut eignet es sich in der Wasseranalyse zur Bestimmung der Alkalinität, d. h. der Karbonate von Alkalien, Kalk und Magnesia.

Als Normalsäure kann man dabei zur Titrierung alkalischer Flüssigkeit Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure anwenden, aber nicht Oxalsäure (s. u.).

Das Methylorange ist ferner der beste Indikator bei der Titrierung der starken Mineralsäuren: H Cl, HNO_3 und H_2SO_4. Hier titriert man natürlich so lange, bis die rote Farbe der bräunlichen Mischfarbe Platz gemacht hat; als Normalflüssigkeit verwendet man Natron- oder Kalilauge, die man dabei gar nicht vor Anziehung von Kohlensäure zu schützen braucht, ja, wenn man will, geradezu eine Lösung von Natriumkarbonat (was aber doch eine kleine Einbuße an Empfindlichkeit verursacht). Natürlich kann man auch Barytlösung anwenden, doch hat dies hier gar keinen Zweck. Da der Übergang aus rot in bräunlich manchem Auge nicht ganz so deutlich wie der umgekehrte ist, so wird man sich in zweifelhaften Fällen überzeugen, ob ein Tropfen Normalsäure das Rot zurückbringt.

Thioschwefelsäure verhält sich wie oben genannte starke Mineralsäuren.

Nicht anwendbar ist Methylorange als Indikator zur Titrierung der organischen Säuren, sowohl der starken (Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure), wie der schwachen (Essigsäure etc.). Hier findet der Übergang nur allmählich und vor vollständiger Neutralisation statt.

Eigentümlich verhalten sich einige mittelstarke Mineralsäuren. Bei der schwefligen Säure tritt der Farbenumschlag des Methylorange ein, wenn die Reaktion $SO_2 + Na\,OH = Na\,H\,SO_3$ geradeauf beendigt ist, also bei Entstehung des primären Natriumsulfits (Lunge, Dingl. pol. J. **250**, 530; Ztsch. angew. Ch. 1890, 563). Demnach zeigt 1 ccm $^1/_1$ Normalnatronlauge nicht ein, sondern zwei Äquivalente (d. h. ein Molekel) $SO_2 = 0{,}06406$ g an. Man kann sogar umgekehrt normales Natriumsulfit mit Salzsäure nach der Gleichung: $Na_2SO_3 + H\,Cl = Na\,H\,SO_3 + Na\,Cl$ damit titrieren. Bei Phenolphtalein geschieht der Übergang bei der Reaktion: $SO_2 + 2\,Na\,OH = Na_2SO_3 + H_2O$; hier

zeigt also 1 ccm $^1/_1$ N.-Natron 0,03203 g SO_2 an. Lackmus gibt zwischen beide Reaktionen fallende Resultate und ist hier gar nicht zu brauchen (vgl. Lunge, a. a. O.; ferner Thomson, Chem. News **47**, 126; Blarez, Compt. rend. **103**, 69).

Zu beachten ist, daß die Thiosulfate gegen Methylorange neutral sind, also $Na_2S_2O_3$ damit nicht reagiert, während Na_2SO_3, wie eben gezeigt, sich dagegen als alkalisch und erst $NaHSO_3$ als neutral verhält.

Die dreibasischen Säuren: Phosphorsäure und Arsensäure geben mit Methylorange die Neutralreaktion, wenn das erste der Wasserstoffatome gesättigt ist und die Verbindung NaH_2PO_4 etc. gebildet ist; sie verhalten sich also hier als einbasische Säuren, während sie gegenüber Phenolphtalein zweibasisch sind, d. h. der Farbenumschlag bei der Bildung von Na_2HPO_4 eintritt und Lackmus auch hier ganz zweifelhafte Resultate gibt. Man kann also Phosphorsäure und Arsensäure, genau wie schweflige Säure, gleich gut mit Methylorange wie mit Phenolphtalein titrieren, muß aber bei ersterem Indikator dem Normalalkali den doppelten Sättigungswert gegenüber dem letzteren geben.

Besonders zu beachten ist das Verhalten der salpetrigen Säure gegenüber Methylorange. Dieser Farbstoff wird von freier salpetriger Säure zerstört, aber nicht plötzlich, sondern allmählich. Kleine Mengen davon, wie sie z. B. in der Kammerschwefelsäure und in sonstigen Schwefelsäuren des Handels vorkommen, wirken kaum je störend bei der Titrierung mit Methylorange. Anders ist es bei Titrierung von nitroser Schwefelsäure und von gewöhnlicher, niedrige Stickstoffoxyde enthaltender Salpetersäure; hier verschwindet die Farbe des Indikators während der Operation. Man kann sich aber sehr gut auf zweierlei Art helfen. Entweder erneuert man den Indikator während der Titration oder setzt ihn überhaupt erst kurz vor der Neutralisation zu, oder aber man übersättigt mit Normalnatron, setzt erst dann den Indikator zu und titriert mit Normalsäure zurück. Im übrigen verhält sich salpetrige Säure gegenüber Methylorange wie die starken Mineralsäuren, d. h. $NaNO_2$ reagiert damit neutral und 1 Mol. HNO_2 wird durch 1 Mol. NaOH gerade gesättigt[1]).

Die Tonerde steht ja in der Mitte zwischen Säuren und Basen. Gegenüber Methylorange verhält sich Aluminiumsulfat neutral, Tonerde selbst (im status nascendi) aber als Base. Wenn man also Natriumaluminat (für sich oder als Bestandteil einer unreinen Soda) titriert, so wird der Farbenumschlag bei Methylorange erst eintreten, wenn alles

[1]) Dies ist von mir in Zsch. f. angew. Ch. 1903, S. 509 nochmals bestimmt erwiesen worden.

Natron und alle Tonerde in normale Sulfate umgewandelt sind. Jedoch reagiert das in der Flüssigkeit schwebende oder kolloidal gelöste Tonerdehydrat in der Kälte nur langsam und unvollständig, und man muß deshalb etwa bei 40° titrieren, wo dann der Farbenumschlag erfolgt, wenn das Al_2O_3 in $Al_2(SO_4)_3$ übergegangen ist (vgl. Lunge, Zsch. angew. Ch. 1890, 293 und J. Soc. Chem. Ind. 1891, 314, gegenüber Bevan und Cross, die die Neutralisation bei einem früheren Punkte behauptet hatten). Man kann demnach im Natriumaluminat durch Titrieren mit Normalsäure zuerst durch Phenolphtalein (das gegen Tonerde indifferent ist) das Na_2O, und dann durch Methylorange die Tonerde bestimmen.

Methylorange kann zuweilen neben einem anderen Indikator, z. B. Phenolphtalein, gebraucht werden, um in einer und derselben Lösung verschiedene Bestandteile zu bestimmen. Ein Beispiel dafür ist soeben beim Natriumaluminat gegeben worden. Ebenso kann man für technische Zwecke genau genug einen Gehalt an Natriumkarbonat in kaustischer Soda dadurch bestimmen, daß man zuerst mit Phenolphtalein auf farblos, dann mit Methylorange auf rot titriert; der erstere Indikator zeigt alles $NaOH$ und die Hälfte des Na_2CO_3, das in $NaHCO_3$ übergeht, der zweite die andere Hälfte des Karbonats (vgl. Lunge, Zsch. angew. Ch. 1897, 41 und weiter unten). Filsinger und Elsner bestimmen in Seifenlösungen zuerst das mit Fettsäuren verbundene Natron mit Methylorange durch Normalsäure, dann in derselben Lösung, die jetzt gerade neutral ist, nach Zusatz von Kaliumchromat das Chlornatrium durch Silbernitrat.

Ein Gemisch von Methylorange und Phenolphtaleinlösung wird durch saure, sowie basische Körper rot gefärbt, behält aber in völlig neutralen Lösungen seine hellgelbe Färbung (Gawalowski, Zsch. anal. Ch. 1883, 397).

Die von B. Fischer und Philipp (Arch. Pharm. 23, 434) an Stelle des Methylorange empfohlene alkohollösliche Muttersubstanz desselben, das Dimethylamidoazobenzol, bietet nach Lunge (Ber. **18**, 3290) und Thomson (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, 196) nicht nur keinen Vorteil vor dem wasserlöslichen Methylorange, sondern ist sogar weniger empfindlich, wie eine neue Untersuchung von Lunge und Marmier (Ztsch. f. angew. Chem. 1897, 3) entschieden bestätigt hat. Dasselbe gilt von dem äthylierten Produkte („Äthylorange"), das von manchen dem Methylorange vorgezogen wird, aber eher weniger empfindlich als dieses ist.

2. Lackmus.

Der Lackmus besteht aus kleinen, blauen Würfeln, in denen der eigentliche Farbstoff, nämlich das blaue Kalisalz der roten Azolitminsäure, mit wechselnden Mengen von Calciumkarbonat, Gips u. dgl. vermengt, zuweilen auch noch mit Indigo verfälscht ist. Der Lackmus enthält meist 4—5 % wirklichen Farbstoff.

Die gewöhnliche ältere Methode der Darstellung von Lackmustinktur bestand einfach darin, daß man die (besser nicht zerkleinerten) Würfel mit destilliertem Wasser übergoß, den ersten Aufguß, der überschüssiges Kaliumkarbonat enthält, fortgoß und erst die späteren Aufgüsse benutzte. Aber auch diese verbrauchen noch ziemlich viel Säure, ehe die blaue Farbe der violetten Neutralfarbe Platz gemacht hat. Die alte Regel war also: Man teile die Tinktur in zwei Hälften, färbe die eine durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure oder einer anderen starken Säure rein rot (ziegelrot) und vereinige sie mit der anderen Hälfte, worauf das Gemenge eine violette bis weinrote Farbe erhält und sowohl gegen Säuren wie gegen Alkalien empfindlich ist.

Die bei Anwendung dieser Vorschrift eintretenden Übelstände, namentlich die ungenügende Empfindlichkeit, hat man durch verschiedene Verbesserungen zu beseitigen gesucht, die aber in der Praxis technischer Laboratorien kaum angewendet werden, weil sie den ohnehin sehr teuren Indikator noch mehr verteuern. Nach Mohr-Classen (7. Aufl. S. 75) soll man die Lackmuswürfel zuerst drei- bis viermal mit 85 proz. Weingeist auskochen, um einen fremden Farbstoff zu entfernen. Den ersten wäßrigen Auszug soll man dann auch wegwerfen, die übrigen tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzen, bis sie eine violette Färbung angenommen haben. Am empfindlichsten werde die Lackmuslösung, wenn man sie mit verdünnter reiner Schwefelsäure übersättigt, die Kohlensäure durch längeres Kochen austreibt und dann tropfenweise Barytwasser bis zur Violettfärbung zusetzt.

Nach Lüttke (ebendas. S. 97) soll man den wäßrigen Auszug mit Salzsäure versetzen und von dieser wieder durch Dialyse befreien. Nach Stolba soll man den Farbstoff auf Leinwand übertragen, diese auswaschen und den Farbstoff wieder durch alkalisches Wasser abziehen und die Lösung mit Säure neutralisieren. Nach Reinitzer (Zsch. f. angew. Ch. 1894, 547) sollen nur gewisse Sorten des käuflichen Lackmus für analytische Zwecke brauchbar sein[1]). Man soll diese mit Wasser

[1]) Dies ist schon an und für sich ein Übelstand, der die von R. gerühmte große Empfindlichkeit dieses Indikators illusorisch macht. Selbst wenn man sich dazu verstehen wollte, seinen Bedarf an Lackmus ausschließlich von der von ihm

ausziehen und die kochende Lösung tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure versetzen, bis nach 7—8 Minuten dauerndem Sieden eine deutlich weinrote Färbung erreicht ist. Dann läßt man abkühlen und setzt das gleiche Volum starken Alkohols hinzu.

Unter dem Namen Azolitmin wird ein besonders reiner, in Wasser löslicher Lackmusfarbstoff in den Handel gebracht. Für Fabrikgebrauch ist er wohl zu teuer, umsomehr, als er kaum empfindlicher als gute Lackmustinktur ist. Nach Böckmann kann man in der Technik, wo eine einzige Fabrik oft 100—150 kg Lackmus verbrauche, überhaupt keine Vorschriften brauchen, bei denen zu viel Farbstoff verloren geht[1]). Immerhin sei auf das Verfahren von Förster (Zsch. anal. Chem. 1889, 428) wenigstens hingewiesen.

Fig. 37.

Bei der Aufbewahrung in verschlossenen Gefäßen verdirbt die Lackmustinktur, jedenfalls durch die Entwicklung von anaëroben Mikroben. Man kann sie aber beliebig lange gut erhalten, wenn man Luftwechsel herstellt, dadurch, daß man sie in nicht ganz gefüllten, nur durch eine lose Kappe oder durch einen Wattepfropf gegen Staub geschützten Flaschen aufbewahrt. Am bequemsten ist es, die Flasche mit einem lose aufgesetzten Korke zu verschließen, in dem eine kleine Pipette zum Herausnehmen beliebiger Mengen der Lösung sitzt (Fig. 37). (Dieselbe Art der Aufbewahrung, doch mit gut schließendem Korken, ist auch für die anderen Indikatoren sehr empfehlenswert.)

Da der Aufbewahrung von Lackmustinktur bei Luftzutritt nichts entgegensteht, so sind Zusätze von Phenol u. dgl. unnötig.

Richtig hergestellte Lackmustinktur ist, unter Voraussetzung ihrer Neutralität, ein ausgezeichnetes Reagens sowohl für Basen, welche die violette Farbe ins Blaue umändern, als auch für starke Säuren, welche eine rein rote (gelbrote) Farbe geben. Wenn es sich um völlig

angeführten Wiener Materialwarenhandlung zu beziehen, so böte dies doch nicht die mindeste Garantie dafür, daß man auch aus dieser Quelle den (bekanntlich nur in Holland fabrizierten) Lackmus für alle Zeiten von einer und derselben richtigen Qualität erhalten könne. Das ist eben ganz anders bei Methylorange und Phenolphtalein, die man leicht chemisch rein darstellen oder kaufen kann.

[1]) Wie wir S. 73 gesehen haben, stellt sich unter allen Umständen der Lackmusfarbstoff enorm viel teurer als die anderen Indikatoren.

kohlensäurefreie Flüssigkeiten handelt, so kann man sowohl freie Alkalien mittels Säuren, wie auch freie starke Säuren mittels Alkalien (Kali, Natron oder Ammoniak) mit größter Genauigkeit titrieren. Reinitzer (a. a. O.) hat gezeigt, daß die größte Empfindlichkeit auch bei Lackmus (wie früher schon von Methylorange bekannt) erreicht wird, wenn man in der Kälte titriert — eine allerdings gerade bei diesem Indikator mit der völligen Abwesenheit von Kohlensäure schwer vereinbare Bedingung. Ich (Zsch. f. angew. Ch. 1894, 733) habe gezeigt, daß die Behauptung Reinitzers, Lackmus habe die achtfache Empfindlichkeit von Methylorange, stark übertrieben und daß im allerbesten Falle die Empfindlichkeit doppelt so groß wie bei Methylorange ist, dieser Vorteil aber bei $^1/_1$ Normalflüssigkeiten gar nicht bemerkbar ist und auch bei schwächeren Normallösungen ($^1/_5$) unter den praktisch vorhandenen Bedingungen nur ganz ausnahmsweise zur Geltung kommen kann.

Außer den drei Mineralsäuren: Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure gibt auch Oxalsäure eine ebenso scharfe Endreaktion mit Lackmus. In allen Fällen ist es angezeigt, nicht auf violett, sondern auf deutlich blau zu titrieren; der Übergang von rot auf violett ist nicht genau, dagegen der von violett auf blau auf einen Tropfen zu bestimmen.

Ganz anders verhält sich der Lackmusfarbstoff gegenüber den schwachen Säuren. Die Kohlensäure bringt damit eine „zwiebelrote" Nuance hervor, welche den Übergang vom Blau des Alkalis zum Reinrot eines Überschusses von starker Säure ganz unscharf macht. Das direkte Titrieren von alkalischen Karbonaten kann deshalb bei Lackmus überhaupt gar nicht in der Kälte stattfinden; man muß vielmehr anhaltend kochen, sowie die Flüssigkeit sich zuerst gerötet hat; wird sie dann, wie das die Regel ist, wieder blau, so muß man mehr Säure zusetzen und wieder kochen und dies fortsetzen, bis die Färbung bleibend und rein rot wird. Dies macht die Operation sehr lästig. Man muß die ganze Titrierung im Kochen vornehmen, kann aber aus verschiedenen, leicht verständlichen Gründen nicht gut die Bürette über der kochenden Flüssigkeit selbst aufhängen; man braucht lange Zeit, da man immer wieder nach jedem Zusatze von Normalsäure kochen muß und oft genug nach mehreren Minuten die blaue Farbe wiederkehrt, so daß man neue Säure zusetzen muß. Man vergesse aber nicht, daß jedes Glas an kochende alkalische Flüssigkeiten selbst Alkali abgibt, selbst die sogenannten „Resistenzgläser" und das harte böhmische Glas; will man sicher gehen, so muß man Porzellangefäße anwenden, darf aber nicht übersehen, daß bei dem anhaltenden Kochen in Schalen leicht unbemerkt kleine Verluste durch Verspritzen entstehen.

Endlich hat ja Reinitzer nachgewiesen, daß in heißen Flüssigkeiten die Empfindlichkeit des Farbenumschlages bei Lackmus weit ge-

ringer als in kalten ist. Derselbe hebt hervor, daß auch Kalk- und Barytwasser, sowie der wäßrige Lackmusauszug selbst genug Kohlensäure enthalten, um bei kalter Titrierung ganz ungenaue Ergebnisse zu veranlassen.

Aus diesen Gründen wird man sich, wenn man genau arbeiten will, bei der Titrierung von Karbonaten zu einem Umwege entschließen müssen. Man setzt gleich von Anfang an einen entschiedenen Überschuß der Normalsäure zu, kocht bis zum völligen Austreiben aller Kohlensäure und titriert dann mit Normalalkali zurück. Selbst so wird man nur dann scharfe Resultate erhalten, wenn das Normalalkali kohlensäurefrei ist und wenn man die Anziehung von Luftkohlensäure beim Erkalten und Rücktitrieren vermeidet. Reinitzer stellt die schwer erfüllbare Bedingung auf, daß man das Erkalten durch einen starken Wasserstrahl beschleunigen solle, was bei Porzellanschalen kaum möglich ist und bei den meisten Glassorten sehr häufig zum Springen der Gefäße führen wird. Man wird wohl in den allermeisten Fällen die Flüssigkeit noch heiß zurücktitrieren, trotz einer gewissen Einbuße an Empfindlichkeit.

Da nun irgend welche Abkürzung dieser lästigen Bedingungen sofort die größere Empfindlichkeit der Reaktion (die übrigens erst bei den ganz schwachen, in der Technik nur ganz ausnahmsweise in Anwendung kommenden Normallösungen merklich ist) wegfällt, und da unter allen Umständen die Notwendigkeit des Kochens einen großen Zeitverlust verursacht, so ist es nicht zu verwundern, wenn für die Titration von kohlensauren Salzen der früher allgemein angewendete Lackmus in sehr weitem Grade, vielerorts ganz und gar, durch Methylorange verdrängt worden ist. Seine Ersetzung durch Phenolphtalein hat hier gar keinen Zweck, da bei diesem ganz dieselben Übelstände auftraten.

Schwefelwasserstoff ist noch schlimmer als Kohlensäure; er zerstört den Lackmusfarbstoff. Man muß also, wenn Sulfide in Frage kommen, diese unbedingt mit überschüssiger Säure versetzen, anhaltend kochen und mit Alkali zurücktitrieren.

Borsäure, Phosphorsäure etc. geben eine unsichere Endreaktion, ebenso schweflige Säure (vgl. bei Methylorange S. 78), so daß die Salze dieser Säuren nicht mit Lackmus titrierbar sind; dagegen geben Silikate eine gute Endreaktion, da die sich ausscheidende Kieselsäure nicht auf den Lackmus einwirkt.

Die schwachen Basen (Anilin, Chinolin, manche Alkaloïde) sind ganz ohne Einfluß auf Lackmus.

Bei künstlicher Beleuchtung ist der Farbenumschlag viel schwieriger als bei Tageslicht scharf zu erkennen. Der Vorschlag, bei monochromatischer Beleuchtung (Natriumflamme) zu titrieren, ist natürlich praktisch nicht durchführbar.

Als Endergebnis können wir folgendes hinstellen. Zur Titration von freien starken Säuren ist Lackmus sehr gut brauchbar, doch muß man, wenn es auf irgend größere Genauigkeit ankommt, mit kohlensäurefreien Laugen (Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak, Barytwasser) und in der Kälte titrieren. Auf das Material des Gefäßes kommt es dann kaum an. Einen Vorzug vor Methylorange hat aber selbst in diesem Falle der Lackmus nur bei Anwendung von $^1/_{10}$ N.-Laugen, die man in der Praxis sehr selten anwendet, und nur dann, wenn die Vorsichtsmaßregeln in Bezug auf das Fernhalten von Kohlensäure bei der ganzen Operation peinlich beobachtet werden. Das ist aber eben sehr schwierig; selbst Barytwasser kann noch genügend Baryumkarbonat in Auflösung enthalten, um die Endreaktion ungenau zu machen. Praktisch besteht daher die gerühmte größere Empfindlichkeit des Lackmus in keinem Falle bei technischen Untersuchungen.

Für Titrierung von schwefligsauren, borsauren, phosphorsauren Salzen ist Lackmus unbrauchbar.

Zum Titrieren von kohlensauren Salzen ist Lackmus brauchbar, aber durchaus nicht besonders zu empfehlen. Er ist hier nur anwendbar bei Austreibung der Kohlensäure durch anhaltendes Kochen, und auch so ist eine genaue Arbeit nur bei Einhaltung der oben gegebenen Vorschriften möglich, also vor allem nur durch Anwendung einer richtig bereiteten Lackmustinktur, durch Übersättigen mit Säure und Rücktitrieren, durch schnelle Abkühlung und Rücktitrieren in der Kälte und durch Vermeidung von Glasgefäßen. Da bei Methylorange alle diese Erschwerungen fortfallen und überdies die Operation durch das Fortfallen des Kochens in ungleich kürzerer Zeit ($^1/_{10}$—$^1/_{20}$) beendigt wird, so steht beim Titrieren der Karbonate Lackmus dem Methylorange weit nach und ist auch in Bezug auf die Empfindlichkeit für alle praktischen Fälle, außer für partiell farbenblinde Augen, nicht im Vorteile.

8. Phenolphtalein.

Dieser Körper, $C_{20}H_{14}O_3$, nach rationeller Formel:

$$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup C(C_6H_4 . OH)_2 \diagdown \\ \qquad\quad CO \qquad\quad \diagup \end{array} O,$$

wurde von Luck (Zsch. anal. Ch. **16**, 322) als Indikator eingeführt. Er stellt ein krystallinisches, weißes Pulver vor, vom Schmelzpunkt 150°, kaum löslich in Wasser, aber leicht in Alkohol. Er wird angewendet in einer Lösung in 100 T. 90—95 proz. Alkohol, von der man für jede Titrierung etwa 2 Tropfen braucht. Ein Überschuß ist hier nicht, wie bei Methylorange, von Schaden.

Die farblose Lösung von Phenolphtalein wird durch Hydroxylionen, also durch die kleinste Spur eines fixen Alkalis schön rot, und dieser Übergang macht es zu einem der empfindlichsten Indikatoren, dessen Gebrauch leider gerade dadurch eine große Einschränkung erfährt, daß er zu empfindlich auch gegen die schwächsten Säuren, namentlich Kohlensäure, ist, welche die rote alkalische Lösung ebenso wie die starken Säuren entfärben.

Der Übergang aus rot in farblos durch Säure ist nicht so empfindlich wie der umgekehrte, der auch bei künstlicher Beleuchtung sehr deutlich ist.

Ganz unanwendbar ist Phenolphtalein für Titration von Ammoniak oder überhaupt in Gegenwart von Ammoniaksalzen. Ebenso bei Gegenwart irgend größerer Mengen von Alkohol (vgl. S. 71).

Das eigentliche Gebiet des Phenolphtaleins ist, abgesehen von der qualitativen Reaktion auf Alkalien und alkalische Erden, die Titration schwächerer Säuren, von der Chromsäure und Oxalsäure bis herab zur Essigsäure. Hier ist Methylorange ganz unbrauchbar und Lackmus nicht so empfindlich. Hierbei verwendet man am besten Barytlösung mit allen bei dieser erforderlichen Vorsichtsmaßregeln (s. u.). Will man Kali- oder Natronlauge verwenden, so müssen diese frei von Kohlensäure sein, da sonst diese die Reaktion ganz ungenau macht (Ammoniak ist natürlich ganz ausgeschlossen, s. o.). Man kann auch nicht immer, um dies zu vermeiden, in der Hitze titrieren; bei Essigsäure schon darum nicht, weil sich dann ein Teil derselben verflüchtigen würde; bei Zitronensäure etc. entsteht nach Thomson in der Hitze ein gegen Phenolphtalein alkalisches Normalsalz, so daß man unscharfe Resultate erhalten würde. Die fixen organischen Säuren kann man auch mit ein wenig Kohlensäure enthaltender Natronlauge titrieren, wenn man im Kochen arbeitet; am besten so, daß man einen kleinen Überschuß der Lauge zusetzt, anhaltend kocht, bis eine bleibende Rötung eingetreten ist, und dann mit Normalsäure zurücktitriert.

Diese Operation ist stets eine langwierige und es hat daher gar keinen Sinn sie auszuführen, wo man anderweitig schneller zum Ziele kommen kann, also beim Titrieren von starken Mineralsäuren, oder von Alkalien aller Art, was so bequem in der Kälte mit Methylorange erfolgt.

Bei Phosphaten und Arseniaten ist der Neutralisationspunkt erreicht, wenn die Verbindungen $Na_2 H PO_4$ und $Na_2 H As O_4$ gebildet sind; bei Sulfiten ist das Normalsalz, $Na_2 SO_3$, gegen Phenolphtalein neutral.

Eine gerötete Phenolphtaleinlösung wird durch eine Anzahl gegen Lackmus nur ganz schwach oder kaum merklich saurer Körper (Bor-

säure, arsenige Säure, doppelt-chromsaures Kali, ja selbst arabisches Gummi) entfärbt.

Borsäure kann man nur bei Gegenwart von Glyzerin mit Phenolphtalein genau titrieren (Zsch. angew. Ch. 1896, 561; 1897, 5; 1902, 733); Chromsäure recht gut, wobei der Umschlag bei der Bildung von $K_2 Cr O_4$ stattfindet.

Es ist kaum nötig zu sagen, daß man auch starke Mineralsäuren mit Phenolphtalein titrieren kann, aber da auch hier natürlich die schwer erfüllbare Forderung der völligen Ausschließung von Kohlensäure aus der Normallauge und sogar aus der Luft während der Titrierung, oder aber der Titrierung bei anhaltendem Kochen gestellt werden muß, so steht dieser Indikator schon für diesen Zweck erheblich hinter dem Methylorange zurück.

Wo es sich darum handelt, ätzende fixe Alkalien und alkalische Erden zu bestimmen, ist Phenolphtalein unbedingt der schönste und empfindlichste Indikator, wenn Na OH, KOH, $Ca(OH)_2$ oder $Ba(OH)_2$ für sich allein, ohne Karbonat, in Lösung vorhanden sind, was freilich bei den Alkalien kaum je in der Praxis auftreten wird. Bei Gegenwart von Karbonaten der Alkalien muß in der unten anzugebenden Weise auf die Bildung von Bikarbonaten Rücksicht genommen werden. Bei den alkalischen Erden, deren Karbonate in Wasser fast unlöslich sind, verhält es sich anders. Hier gelingt es, nach Cl. Winkler (bestätigt durch Küster und durch Lunge, s. u.) bei vorsichtigem Zusatz von Salzsäure den Punkt zu treffen, wo gerade aller Ätzkalk oder Ätzbaryt gesättigt ist; die kleine Menge CO_2, welche durch den nächsten Tropfen Normalsäure aus dem kohlensauren Salze frei wird, entfärbt das Phenolphtalein und zeigt das Ende der Reaktion an. Man kann dies auch für die Bestimmung von kohlensauren neben kaustischen Alkalien benutzen, indem man der betreffenden Lösung einen Überschuß von Chlorbaryum zusetzt und dadurch alle Kohlensäure an Baryt bindet. Dies ist sogar die genaueste Methode für diesen Zweck, doch muß man die Salzsäure in das Gemisch langsam eintropfen und fortwährend gut umrühren oder schütteln.

Für Titration kohlensaurer Alkalien muß man zwischen der Arbeit in der Hitze und in der Kälte unterscheiden. In der Hitze, d. h. bei Austreibung der Kohlensäure, wirkt Phenolphtalein ganz wie Lackmus. Man kann also selbstverständlich kohlensaure Alkalien damit bestimmen, aber das Kochen muß dabei noch länger als bei Lackmus dauern. Freilich ist der Farbenumschlag viel schöner als bei Methylorange, und der Theorie nach ist auch die Empfindlichkeit größer; aber die Notwendigkeit des langen Kochens macht bei Anwendung von Glasgefäßen durch deren unvermeidlichen Angriff den Vorteil in Bezug auf Empfindlichkeit

ganz illusorisch und die Operation beansprucht das Vielfache der Zeit wie bei Methylorange. Es hat also keinen Zweck, Phenolphtalein in diesem Falle zu verwenden.

In der Kälte verhält sich das Phenolphtalein gegen kohlensaure Alkalien folgendermaßen. So lange die durch die Reaktion: $Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2 + H_2O$ entstehende Kohlensäure noch genügend Soda vorfindet, um damit Bikarbonat zu bilden, aber immer noch etwas Soda im Überschuß vorhanden ist, bleibt die rote Farbe bestehen. Wenn aber alles in $NaHCO_3$ übergegangen ist und nun noch freie Kohlensäure auftritt, so verschwindet die Farbe, da freie CO_2 eben diese Farbe zerstört. Früher glaubte man dies (nach Warder, Amer. Chem. J. 3, No. 1) direkt zur Bestimmung des Alkaligehaltes in normalen Karbonaten benutzen zu können, wobei jedes Äquivalent der Normalsäure natürlich zwei Äquivalente Alkali anzeigt ($Na_2CO_3 + HCl = NaCl + NaHCO_3$), und man verwendet diese Reaktion noch heut namentlich zur Bestimmung von Natriumkarbonat neben Ätznatron in der Art, daß man zunächst mit Phenolphtalein auf farblos titriert, wobei alles Na OH und die Hälfte des Na_2CO_3 gesättigt werden, und dann entweder kochend weiter titriert oder bequemer (vgl. S. 79) Methylorange zusetzt und kalt austitriert. Das Resultat der zweiten Titration, mit 2 multipliziert, gibt das ursprünglich vorhandene Na_2CO_3; das Na OH folgt aus der Differenz zwischen der ersten und zweiten Titrierung.

Diese Bestimmung ist, wie Küster (Zsch. anorg. Ch. **18**, 141) gezeigt hat, nicht ganz genau, wofür er eine Erklärung durch die elektrolytische Dissoziationstheorie gibt. Lunge (Zsch. f. angew. Chem. 1897, 41) zeigte, daß die Methode für Bestimmung von sehr wenig Karbonat neben viel Na OH, z. B. in kaustischer Soda, genügend genau ist (vgl. oben S. 79), aber nicht bei viel Karbonat mit wenig Na OH. Dieser Gegenstand ist später von Lunge und Lohöfer genauer untersucht worden (Zsch. angew. Ch. 1901, 1125). Es stellte sich heraus, daß, wie schon Küster gefunden hatte, die Titration durch Zusatz von Chlornatrium dem richtigen Werte näher kommt, indem die Einführung gleichnamiger Ionen die Ionenspaltung des Karbonats zurückdrängt. Bei nicht zu großer Konzentration erhielt man nach Warders Verfahren bis auf 0,1 ccm genaue Resultate, wenn das Verhältnis von Na Cl zu Na_2CO_3 mindestens 1,75 Mol. des ersteren für $^1/_2$ Mol. des letzteren betrug. Dies bleibt auch bei steigender Menge des Kochsalzes; aber von 10 Mol. Na Cl auf $^1/_2$ Mol. Na_2CO_3 verbraucht man sogar umgekehrt etwas zu wenig Salzsäure, was ebenfalls mit der Theorie stimmt. Hieraus erklärt sich nun, warum bei der Titration von kaustischer Soda, also viel Na OH auf wenig Na_2CO_3, letzteres nach Warder genau bestimmt werden kann, da ja nämlich in diesem Falle aus dem Na OH

eine genügende Menge Na Cl entsteht, ehe die Reaktion der H Cl auf Na_2CO_3 anfängt.

Neuerdings habe ich gefunden, daß man zur Erzielung genauer Resultate nicht nur die eben erwähnte Bedingung (Überschuß von Na Cl) einhalten muß, sondern auch in möglichst konzentrierter Lösung und bei niedriger Temperatur (wenig über 0°) arbeiten muß, was alles die Ionenspaltung des Karbonats zurückdrängt. Selbstverständlich muß man auch recht schnell arbeiten, um Abdunstung oder Anziehung von CO_2 zu vermeiden.

Die Bestimmung von Natriumkarbonat neben Natriumbikarbonat mit Hilfe von Phenolphtalein erfolgt auf dieselbe Weise. Man titriert zunächst in der Kälte bis zur Entfärbung, welche dann eintritt, wenn die Hälfte des vorhandenen Karbonates in Bikarbonat verwandelt ist. Alsdann titriert man die zum Kochen erhitzte Flüssigkeit bis zur zweiten bleibenden Entfärbung. Die für die erste Entfärbung nötigen Kubikzentimeter Säure, mit 2 multipliziert, geben den Gehalt an einfachkohlensaurem Salz, und die Anzahl dieser Kubikzentimeter, abgezogen von der ganzen Summe verbrauchter Kubikzentimeter, geben als Differenz die dem Bikarbonat entsprechenden Kubikzentimeter (vgl. auch Kippenberger, Zsch. angew. Ch. 1894, 495). Noch einfacher wird die erste Titration in der Kälte mit Phenolphtalein, die zweite nach Zusatz von Methylorange ebenfalls kalt ausgeführt.

A. a. O. haben Lunge und Lohöfer auch gezeigt, daß (wie schon Thomson gefunden hatte) Natriumsilikat für sich durch Phenolphtalein nicht irgend genau titriert werden kann. Der Farbenumschlag tritt ganz allmählich und nicht scharf bestimmbar, jedenfalls aber immer viel zu früh für die Reaktion $Na_2SiO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SiO_3$ ein. Dagegen bekommt man ganz scharfe Resultate bei dieser Grenze, wenn viel NaOH zugegen ist, aus dem ja NaCl entstehen muß, oder auch bei direktem Zusatz von NaCl, augenscheinlich weil das Natriumsilikat hydrolytisch gespalten ist und die Kieselsäure, solange sie als Hydrosol vorhanden ist, dem Phenolphtalein gegenüber als schwache Säure wirkt. Ist aber Chlornatrium vorhanden, so geht die Kieselsäure in das Hydrogel über und wirkt dann nicht mehr auf das Phenolphtalein.

Über Titrieren mit Phenolphtalein in alkoholischer Lösung vgl. Hirsch, Berl. Ber. 1902, 2374 und Schmatolla, eb. S. 3905.

Schwefelkalium oder Schwefelnatrium läßt sich unter Anwendung von Phenolphtalein mit Säure titrieren. Die rote Färbung verschwindet hierbei genau, wenn die Hälfte des an Schwefel gebundenen Natriums sich in NaHS verwandelt hat, also völlig analog dem Verhältnisse bei Karbonat:

$$HCl + Na_2S = NaHS + NaCl.$$

Anilin, Toluidin, Chinolin und die meisten Alkaloide wirken auf Phenolphtalein nicht, und ihre Salze können daher mit Normalnatron wie freie Säuren titriert werden.

Thomson (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, 198) faßt viele der oben angegebenen Tatsachen in folgender (von mir in einigen Punkten abgeänderter) Tabelle zusammen, in der die Ziffern die Zahl der Wasserstoffatome angeben, die im Molekel der Säure durch Natrium ersetzt wird, wenn Neutralität eintritt. Wenn der Endpunkt mit dem Indikator nicht genau zu erkennen ist, findet sich nur ein Strich in der Tabelle.

Tabelle der Basizität der Säuren gegenüber den verschiedenen Indikatoren beim Titrieren mit Natronlauge.

Säuren	Methylorange	Phenolphtalein		Lackmus	
	in der Kälte	in der Kälte	kochend	in der Kälte	kochend
Schwefelsäure H_2SO_4 . .	2	2	2	2	2
Salzsäure HCl	1	1	1	1	1
Salpetersäure HNO_3 . .	1	1	1	1	1
Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$	2	2	2	2	2
Kohlensäure H_2CO_3 . .	0	1 (vgl. S. 87)	0	—	0
Schweflige Säure H_2SO_3 .	1	2	—	—	—
Phosphorsäure H_3PO_4 . .	1	2	—	—	—
Arsensäure H_3AsO_4 . .	1	2	—	—	—
Arsenige Säure $HAsO_2$.	0	—	—	0	0
Salpetrige Säure HNO_2 .	1 (vgl. S. 78)	1	—	1	—
Kieselsäure H_2SiO_4. . .	0	—	—	0	0
Borsäure H_3BO_3. . . .	0	—	—	—	—
Chromsäure H_2CrO_4 . .	1	2	2	—	—
Oxalsäure $H_2C_2O_4$ . . .	—	2	2	2	2
Essigsäure $HC_2H_3O_2$ . .	—	1	—	1 (nahezu)	—
Buttersäure $HC_4H_7O_2$ . .	—	1	—	1 „	—
Bernsteinsäure $H_2C_4H_4O_4$	—	2	—	2 „	—
Milchsäure $HC_3H_5O_3$ . .	—	1	—	1	—
Weinsäure $H_2C_4H_4O_6$ . .	—	2	—	2	—
Zitronensäure $H_3C_6H_5O_7$.	—	3	—	—	—

Ebenso wie für Natron gilt die Tabelle auch für Ammoniak, mit Ausnahme des Phenolphtaleins, das bekanntlich bei Ammoniak keinen scharfen Endpunkt gibt.

Andere Indikatoren.

Die Zahl derselben ist außerordentlich groß, aber sie sind eigentlich sämtlich für die meisten Zwecke überflüssig und die von ihren Erfindern gerühmten Vorzüge sind teils ganz illusorisch, teils werden sie durch Nachteile aufgewogen. Es sei daher auf die Seite 66 angeführten Werke verwiesen und hier nur weniges über einige der wichtigeren derselben gesagt.

Zu den Indikatoren der ersten Klasse gehören folgende:

Lackmoid, ein von Traub und Hock (Berl. Ber. 1894, 2615), ferner von Förster (Zsch. angew. Ch. 1890, 163) dargestellter und als Indikator empfohlener Körper, wird in Alkohollösung gebraucht. Es hat weit mehr Analogie mit Methylorange als mit Lackmus, dem es nur darin ähnelt, daß es von Säuren rot gefärbt und durch Alkalien wieder gebläut wird. Es ist bedeutend empfindlicher als Lackmus, namentlich auch in der Anwendung als Reaktionspapier. Es ist nicht geeignet zur Titration von Karbonaten, Sulfiten und Sulfiden, aber zu der von Boraten und Silikaten. Neutrale Chromate reagieren damit stark alkalisch, die sauren Chromate neutral, was gestattet, eine Beimischung von neutralem Chromat zu saurem durch Lackmoidpapier zu entdecken (Lackmuspapier ist hierzu nicht brauchbar). Zur Titration organischer Säuren ist es nicht brauchbar, ebensowenig bei Gegenwart von salpetriger Säure und Schwefelwasserstoff.

Nach Messner (Zsch. angew. Ch. 1903, 449) eignet sich Lackmoid am besten von allen Indikatoren zur Titration von Chinaalkaloiden in alkoholischer Lösung.

Blaues Lackmoidpapier zeigt auch bei künstlicher Beleuchtung eine reinblaue Farbe, während Lackmuspapier dann violett erscheint; es ist kaum empfindlicher als dieses. Rotes Lackmoidpapier (das man vor Luft geschützt aufbewahren muß) ist empfindlicher als rotes Lackmuspapier und hält den Farbstoff besser fest.

Verschiedene Azofarbstoffe sind dem Methylorange analog, aber stehen ihm sämtlich nach. Von Dimethylamidoazobenzol und von Äthylorange ist bereits die Rede gewesen (S. 80). Tropäolin 00 (Orange IV, Diphenylaminorange) wurde schon vor Einführung des Methylorange von v. Miller empfohlen (B. B. **11**, 460) und findet sich noch jetzt als Indikator im Handel. Es färbt sich, ebenso wie Methylorange, durch stärkere Säuren rot und wird von Kohlensäure nicht verändert; es steht aber dem Methylorange an Empfindlichkeit so weit nach, daß es für irgend genaueres Arbeiten als ganz unbrauchbar bezeichnet werden muß. Es ist daher zu bedauern, daß es (hoffentlich jetzt nicht mehr so oft wie früher) häufig mit Methylorange verwechselt

worden ist und sogar nicht selten von den Verkäufern statt desselben geliefert worden ist. Dem Methylorange sehr ähnlich scheint die von Troeger und Hille (J. pr. Ch. [2] **68**, 297) beschriebene Diaminoazotoluolsulfosäure zu sein.

Rubrescin ist ein neuer, von Rosenfeld und Silber (Ch. Ztg. 1902, Rep. S. 130) gefundener Indikator. Er wird hergestellt durch Schmelzen von 50 g Resorcin und 25 g Chloralhydrat im Ölbade bei 160° und Reinigen der gepulverten Schmelze durch Behandeln mit Chloroform in der Wärme. Der Indikator hat stark sauren Charakter und ist gegen Alkalien viel empfindlicher als Phenolphtalein. 1 Tropfen einer $^1/_{10}$ N.-Natronlauge in 100 ccm Wasser behält die rote Färbung eine Stunde, während die Phenolphtaleinfärbung unter gleichen Umständen nach einigen Sekunden verschwindet. Ebenso empfindlich sind Borax und Natriumkarbonat. Durch Säure verschwindet die Farbe bei geringer Intensität; bei größerer geht sie in gelb über.

Jodeosin, im Handel auch als Erythrosin oder Pyrosin zu finden, ist Tetrajodfluorescein. Es wird nicht in der gewöhnlichen Alkalimetrie gebraucht, wohl aber (nach Förster und Mylius, Zsch. anal. Ch. **31**, 248) zur Nachweisung äußerst geringer Mengen von Alkalien, z. B. solcher, wie sie durch die Angriffe des Wassers auf Glas entstehen. Man verwendet eine Lösung von 2 mg Eosin in 1000 ccm sorgfältigst gereinigten, aber wasserhaltigen Äthers, wovon man 10—20 ccm zu 50 bis 100 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit setzt und schüttelt. Bei Gegenwart von freiem Alkali erscheint die unterste Schicht rosa, welche Farbe durch Säure verschwindet. Der Indikator läßt sich auch kolorimetrisch anwenden. Besonders gut eignet er sich auch zur Bestimmung von Alkaloiden. Nach Glücksmann (Ch. Zbl. 1902, II, 476) ist er indifferent gegen Kohlensäure.

Salicylsaures Eisenoxyd wird von Jul. Wolff (Compt. rend. 23. Apr. 1900) als Indikator für starke Säuren in Gegenwart von Borsäure verwendet, um dann die Borsäure für sich bestimmen zu können. Die violette Farbe geht bei der Sättigung der Schwefelsäure in ein Krapp-Orange über. Wie ich gezeigt habe, hat dieser Indikator keine Vorzüge vor Methylorange (Verh. d. V. Intern. Kongr. f. angew. Ch.).

Kongorot wird durch Säuren blau gefärbt, durch Alkalien wird die rote Farbe wieder hergestellt. Freie Kohlensäure färbt es blauviolett; saure Salze wirken nicht ein, so daß man damit z. B. freie Säure im Aluminiumsulfat nachweisen sollte. Dieser Indikator wurde anfangs sehr gerühmt und viel angewendet. Bald aber erkannte man, daß er für die Mehrzahl der Fälle unanwendbar und sehr wenig empfindlich sei. Nach Thomson (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, 175) ist Kongorot ein Indikator von nur zweifelhaftem Werte, da ihm namentlich die

Empfindlichkeit des Farbenüberganges mangele, da Salze (Sulfate, Chloride, Nitrate aller Alkalien) die Undeutlichkeit des Endpunktes erhöhen und da es selbst zur Auffindung freier Säure, wofür es in erster Linie bekanntlich empfohlen wird, weniger empfindlich sei als alle anderen zu gleichem Zwecke hervorragend geeigneten Indikatoren. Ebenso ist man davon zurückgekommen, das Kongorot-Reaktionspapier dem Lackmuspapier gleichzustellen oder es ihm gar vorzuziehen.

Nicht anwendbar ist das Kongorot in heißen Lösungen, sowie in Gegenwart von salpetriger Säure und für alle schwächeren Säuren.

Paranitrophenol wird von manchen an Stelle des Methylorange empfohlen (namentlich von Spiegel, Berl. Ber. **33**, 2640). Es zeigt in alkalischen Flüssigkeiten eine gelbe Farbe, die bei der Neutralisation mit starken Säuren verschwindet. Gegen Kohlensäure ist es nur wenig empfindlich, aber entschieden mehr als Methylorange, wie ich gezeigt habe (Zsch. angew. Ch. 1903, 560); Glaser (S. 84) stellt es deshalb unter die Indikatoren der zweiten Klasse. Schon aus diesem Grunde ist es durchaus nicht so gut brauchbar wie Methylorange; aber auch darum nicht, weil das Verschwinden der gelben Farbe oder ihr erstes Auftreten so allmählich geschieht, daß es nur für ein scharfes Auge mit genügender Genauigkeit und immer nur bei gutem Tageslicht und mit Anstrengung sicher bemerkt wird. Nach Glaser soll man es mit Vorteil als Zusatz zum Dampfkesselwasser brauchen, dessen bleibend alkalische Reaktion nach Zusatz von Soda etc. es im Wasserstandsglase anzeigt, weil es sich auch bei 150° noch nicht wie andere Indikatoren zersetze.

Goldberg und Naumann (Zsch. angew. Ch. 1903, 644) erhielten bessere Resultate, wenn sie ziemlich große Mengen des Indikators anwenden, bestätigen aber seine Empfindlichkeit gegen Kohlensäure und die gegenüber dem Methylorange viel schwierigere Erkennung des Farbenüberganges.

Weniger brauchbar ist nach meinen Versuchen das Orthonitrophenol.

Indikatoren der dritten Klasse:

Kurkuma hat nur Bedeutung in seiner Anwendung als Reaktionspapier. Das gelbe Papier wird durch Alkalien rotbraun, aber seine Empfindlichkeit steht derjenigen des Lackmuspapiers bedeutend nach. Es hat im wesentlichen nur Bedeutung für die Titration von dunkelgefärbten Lösungen organischer Säuren, bei denen die anderen Indikatoren versagen, und für Nachweis von Borsäure.

Poirriers Blau C4B (Engel und Ville, C. r. **100**, 1073; Engel, Zsch. anal. Ch. 1888, 30) würde eine große Lücke ausfüllen, wenn es allgemeiner brauchbar wäre. Dieser Farbstoff wird schon durch die allerschwächsten Säuren verändert, gegen die alle anderen Indikatoren un-

empfindlich sind. Borax, welches gegen alle anderen Indikatoren alkalisch ist, reagiert gegen Poirriers Blau sauer und die saure Reaktion hört erst bei völliger Neutralisation der Borsäure auf. In gleicher Weise reagieren auch einfachsaure phosphorsaure Salze, die gegen Lackmus und Methylorange alkalisch, gegen Phenolphtalein neutral sind, gegen den neuen Indikator sauer, und auch hier tritt erst bei völliger Sättigung der Phosphorsäure der Farbenumschlag ein. Arsensäure verhält sich ganz analog der Phosphorsäure. Man wollte diesen Indikator namentlich zur Bestimmung von ätzenden neben kohlensauren Alkalien verwenden. Da dies aber nur in ganz konzentrierten Lösungen mit irgend welcher Genauigkeit geschehen kann, weil durch Hydrolyse große Unregelmäßigkeiten entstehen, so ist der Indikator kaum praktisch brauchbar.

Nicht selten zeigen, wie aus obigem ersichtlich, verschiedene Indikatoren bei einer und derselben chemischen Substanz verschiedene Reaktion an. So ist neutrales Kaliumchromat und Natriumacetat gegen Phenolphtalein neutral, gegen Lackmus und Kurkuma schwach alkalisch und gegen Poirriers Blau ist das Acetat sauer. Einfachsaure phosphorsaure und arsensaure Salze, die gegen Lackmus und Methylorange alkalisch reagieren, sind gegen Phenolphtalein neutral und gegen Poirriers Blau sauer. Ebenso reagiert Borax, welcher gegen alle anderen Indikatoren alkalisch ist, sauer gegen Poirriers Blau. Borsäure, die auf Kurkumapapier bekanntlich eine den Alkalien ähnliche rote Färbung erzeugt, ist ohne Einwirkung auf Methylorange, so daß man die Säure unter Anwendung von Methylorange mit Boraxlösung titrieren kann. — Urin, der gegen Lackmus und Phenolphtalein meist sauer reagiert, verhält sich gegen Lackmoid stark alkalisch. — Frische Milch zeigt gegen Lackmus neutrale, resp. amphotere Reaktion und ist gegen Lackmoid entschieden alkalisch, gegen Phenolphtalein entschieden sauer u. s. w.

Reagenspapiere.

Sie dienen gewöhnlich, um saure oder basische Reaktion einer Flüssigkeit anzuzeigen, und werden zu diesem Zwecke selbst umgekehrt schwach basisch oder sauer gemacht. Meist schreibt man (nach Mohr) vor, dazu feines, weißes Schreibpapier zu nehmen, weil auf diesem ein aufgebrachter Tropfen sich nicht so weit ausbreitet. Aber bei gefärbten Flüssigkeiten oder solchen, welche störende Salze enthalten, ist nach Glaser Filtrierpapier besser, weil hier der sich ausbreitende Tropfen den Farbstoff bezw. das Salz in der Mitte zurückläßt und am Rande eine deutlichere Reaktion entsteht. Das Papier muß dazu vorher gut ausgewaschen und getrocknet werden. Die Firma Schleicher & Schüll in Düren liefert ein besonders dazu geeignetes Papier. Fertige Reagens-

papiere von besonders großer Empfindlichkeit liefert Dr. Karl Dieterich, Helfenberg bei Dresden.

Bei Schreibpapier streicht man die Lösung des Indikators auf, bei Filtrierpapier tränkt man dieses durch Eintauchen; beide werden getrocknet durch Aufhängen an Schnüren in einem gegen saure und ammoniakalische Dämpfe geschützten Raum, unter öfterem Umhängen.

Für schwache Basen eignet sich am besten Papier mit Indikatoren der ersten Klasse, für schwache Säuren solches der dritten Klasse; für starke Basen und Säuren sind sie alle gleich empfindlich.

Glaser gibt folgende Tabelle, welche zeigt, bei welcher Verdünnung die saure bezw. alkalische Reaktion eben nicht mehr bemerklich ist.

	Schwefelsäure	Natronlauge	Ammoniak
Gelbes Methylorangepapier . . .	$^1/_{1000}$ N.	—	—
Rotes Kongopapier	$^1/_{10000}$ N.	—	—
Blaues Lackmoidpapier	$^1/_{10000}$ N.	—	—
Rotes Lackmoidpapier	—	$^1/_{2000}$ N.	$^1/_{2000}$ N.
Blaues Lackmuspapier	$^1/_{10000}$ N.	—	—
Rotes Lackmuspapier	—	$^1/_{3000}$ N.	$^1/_{3000}$ N.
Violettes Azolitminpapier . . .	$^1/_{4000}$ N.	$^1/_{6000}$ N.	$^1/_{8000}$ N.
Kurkumapapier	—	$^1/_{3000}$ N.	$^1/_{3000}$ N.
Phenolphtaleinpapier	—	$^1/_{2000}$ N.	$^1/_{2000}$ N.

Im Einzelfalle wird jedoch nach Glaser selbst die Empfindlichkeit sehr verschieden von obigen Zahlen ausfallen, je nach der Herstellungsweise der Reagenspapiere.

Reagenspapiere werden meist für qualitativen Nachweis von Säuren oder Basen benutzt, für quantitative Zwecke namentlich bei gefärbten Flüssigkeiten und solchen, welche einen hinzugesetzten Indikator zerstören.

Die Reagenspapiere müssen stets in gut verschlossenen Gefäßen und vor Licht geschützt aufbewahrt werden, entweder in dicht schließenden Holz- oder Metallbüchsen oder in mit schwarzem Papier umgebenen Glasflaschen. Auch Feuchtigkeit zerstört sie bald.

Weitaus am häufigsten benutzt man Lackmuspapier, blaues, rotes und violettes (neutrales). Man verwendet dazu nach S. 80 u. 81 gereinigte Lackmustinktur oder Lösung von Azolitmin (0,1 g in 100 ccm). Direkt verwendet färben sie das Papier matt blau; anderenfalls setzt man der Lösung eine Spur Alkali zu; für rotes Papier natürlich eine Spur Säure; violettes erhält man durch Mischen beider Lösungen. Man muß eine Probe machen und trocknen, um sich von der richtigen Nuance zu überzeugen, denn ein im feuchten Zustande violettes Papier z. B. wird beim

Trocknen blau. Neutrales Azolitminpapier wird namentlich für die Titrierung schwacher Säuren verwendet.

Methylorangepapier wird als gelbes und rotes verwendet. Das gelbe, aus der Methylorangelösung direkt dargestellt, soll nur schwach gefärbt sein; es dient namentlich zur Nachweisung von freien Mineralsäuren neben schwachen Säuren, z. B. freier Schwefelsäure in Essigsäure, Aluminiumsulfat, Zinksulfat; auch zum Titrieren von Pyridin. Das rote, mit angesäuerter Lösung hergestellte Papier kann zur Nachweisung von Basen dienen, ist jedoch nicht sehr empfindlich.

Phenolphtaleinpapier dient als farbloses zur Nachweisung von freien Basen, steht aber dem roten Lackmuspapier an Empfindlichkeit nach. Rotes Phenolphtaleinpapier ist zu wenig haltbar gegen Luftkohlensäure und Licht und daher kaum brauchbar.

Kurkumapapier, aus alkoholischem Extrakt der Kurkumawurzeln bereitet, bräunt sich mit Alkalien (freien oder Kohlensäuren) in alkalischen Erden, ist aber sehr wenig empfindlich. Sein eigentliches Feld hat es für Nachweisung von Borsäure und Uransalzen.

Kongopapier, blaues für Alkalien, rotes für Säuren, ist wenig empfindlich.

Lackmoidpapier hat vor dem Lackmuspapier meist kaum einen Vorzug. Man benutzt es für stärkere organische Säuren und für Prüfung der sauren Chromate, die bei Anwesenheit von neutralem Chromat das rote Lackmoidpapier blau, bei Anwesenheit von freier Chromsäure das blaue Papier rot färben, welche Farben nach Abwaschung der gefärbten Chromatlösung hervortreten. Das rote Lackmoidpapier hat außerordentlich große Neigung sich zu bläuen, schon durch die Feuchtigkeit der Hand.

Normallösungen.

Für technisch-chemische Untersuchungen wird eine große Anzahl von Normallösungen gebraucht, von denen die nur für spezielle Zwecke bestimmten natürlich in dem Abschnitte beschrieben werden, wo ihre Anwendung vorkommt. An dieser Stelle behandeln wir nur diejenigen Normallösungen, welche allgemeinere Verwendung haben und in vielen Zweigen der Technik gleichzeitig verwendet werden.

Allgemeines.

Die Normallösungen werden entweder nach Äquivalenten oder auf Gewichtseinheiten der zu bestimmenden Substanz gestellt oder (wenn sie nicht leicht unverändert aufzubewahren sind) nur ungefähr eingestellt und für jede Versuchsreihe von neuem titriert.

Am häufigsten kommt die erstgenannte Art in Anwendung. Man versteht dann unter „Normallösung", im engeren Sinne auch „$^1/_1$ Normallösung", eine Flüssigkeit, von der jedes Liter ein Wasserstoffäquivalent des zu untersuchenden Bestandteiles in Gramm anzeigt. Daß dann eine $^1/_2$ normale, $^1/_5$ normale, $^1/_{10}$ normale Lösung (oft abgekürzt in $^1/_2$ N., $^1/_5$ N., $^1/_{10}$ N.) entsprechend geringere Mengen anzeigen, versteht sich von selbst.

Meist, aber nicht immer, bezieht sich das Verhältnis des Grammäquivalentes auch auf die Zusammensetzung der Normallösung selbst. So enthält z. B. eine $^1/_1$ N.-Salzsäure 36,461 g H Cl im Liter; eine $^1/_1$ N.-Schwefelsäure, da H_2SO_4 zwei vertretbare Wasserstoffatome enthält, $\frac{98{,}08}{2} = 49{,}04$ g H_2SO_4, eine $^1/_5$ N.-Schwefelsäure $\frac{98{,}08}{2 \times 5} = 9{,}808$ g H_2SO_4 u. s. w. Aber dies ist eigentlich nur ein Zufall. Es kommt nicht darauf an, was die Normallösung enthält, sondern was sie anzeigt. Eine $^1/_1$ Normalsalzsäure soll im Liter je ein Grammäquivalent einer Base anzeigen, also z. B. 40,06 g Na OH oder $\frac{171}{2} = 85{,}72$ g $Ba(OH)_2$, und dies wird allerdings der Fall sein, wenn sie ein Grammäquivalent H Cl $= 36{,}461$ im Liter enthält. Aber eine $^1/_{10}$ N.-Chamäleonlösung ist nicht eine solche, welche $^1/_{10}$ Äquivalent K Mn O_4 $= \frac{158{,}2}{10} = 15{,}82$ g im Liter enthält, sondern eine solche, welche $^1/_{10}$ Äquivalent (Valenz) Sauerstoff $= \frac{16}{2 \times 10} = 0{,}8$ g O per Liter abgibt. Da nun nach der Gleichung:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O + 5\,O$$

2 Molekel $KMnO_4$ liefern müssen: $5 \times 16 = 80$ O, so brauchen wir für eine $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung: $\frac{2 \times 158{,}2}{100} = 3{,}164$ g reines Kaliumpermanganat, also nur ein Fünftel des obigen Betrages von 15,82 g.

Die Normallösungen, welche nach Äquivalenten gestellt sind, haben den Vorteil, daß man sie ohne weitere Rechnung auf alle Fälle anwenden kann, für die man sie überhaupt brauchen kann. Eine $^1/_1$ N.-Natronlauge wird also pro ccm 0,03646 g HCl oder 0,04904 g H_2SO_4 oder 0,06305 g HNO_3 anzeigen; eine $^1/_1$ N.-Schwefelsäure oder $^1/_1$ N.-Salzsäure gibt uns pro ccm 0,03105 Na_2O oder 0,04006 NaOH oder 0,05305 Na_2CO_3 oder 0,05616 KOH oder 0,06915 K_2CO_3 u. s. w. Eine $^1/_{10}$ N.-Chamäleonlösung zeigt 0,005588 Fe oder 0,006302 $C_2H_2O_4 . 2H_2O$ an. Es ist daher weitaus das Gebräuchlichste, solche für mehrfache Zwecke anwendbare Normallösungen nach dem Äquivalentverhältnisse darzustellen.

Aber schon bei Lösungen dieser Art empfiehlt sich in besonderen Fällen ein anderer Modus. Gesetzt, ein Techniker habe bei der Titrierung

ein ausschließliches Interesse daran, zu vergleichen, ob eine gewisse, ihm gelieferte (oder von ihm zu liefernde) Ware einem bestimmten Gehalte entspricht, dann wird es für ihn viel bequemer, weil zeitersparend sein, wenn er die Titrierflüssigkeit so stellt, daß sie eine einfache Gewichtsmenge der vorliegenden Substanz, sei es 1 oder 5 oder 10 g per Liter u. s. w., anzeigt.

Dieser Modus der Titerstellung ist vor allem da angebracht und ganz allgemein zu empfehlen, wo eine Lösung immer oder doch fast ausschließlich nur zur Bestimmung einer einzigen Substanz dient, z. B. Silberlösung für Bestimmung des Gehaltes an Chlornatrium, sei es in Produkten der Soda- oder der Salinenindustrie, im Chilisalpeter, im Trink- oder Kesselspeisewasser, im Sulfat u. s. w., oder umgekehrt Chlornatriumlösung zur Bestimmung des Silbers. Es hat dann gar keinen Zweck, die Lösungen auf Äquivalente zu stellen, also etwa eine $^1/_{10}$ N.-Silberlösung, die pro ccm 0,0585 g NaCl anzeigt, was beim Titrieren jedesmal eine nicht gut im Kopfe auszuführende Rechnung verursacht; viel besser bereitet man z. B. durch Auflösen von 2,906 g reinem Silbernitrat eine Lösung, welche pro ccm 0,001 g NaCl anzeigt.

Ein dritter Modus ist der, daß man den Titer überhaupt nicht nach chemischen Formeln, sondern nach empirischen Proben stellt. Um z. B. Gerbstoff nach der Löwenthalschen Methode durch Chamäleon zu bestimmen, würde es ganz nutzlos sein, eine auf die chemische Formel des reinen Tannins gestützte, den zur Oxydation desselben erforderlichen Sauerstoff repräsentierende Menge von Kaliumpermanganat abzuwägen. Das würde gar keinen Wert haben, da der Chamäleonverbrauch hier nicht wie bei anorganischen oder einfachen organischen Substanzen (Oxalsäure) direkt aus der Formel abzuleiten und unter allen Umständen derselbe ist, vielmehr kommt es auf die Art der Ausführung, die Temperatur, die Schnelligkeit des Zusatzes u. s. w. an, und man muß daher den Titer des zunächst in willkürlicher, einfacher Menge abgewogenen Chamäleons mit einem wirklichen Tannin, Hautpulver u. dgl. empirisch feststellen.

Normalsäuren.

Von diesen braucht man eigentlich nur die Salzsäure und für gewisse Zwecke (aber nicht der Alkalimetrie) die Oxalsäure zu verwenden. Die früher allgemein angewendete Normalschwefelsäure ist vollkommen überflüssig und ist heut sehr allgemein durch Salzsäure verdrängt worden, die den dreifachen Vorzug besitzt, daß sie für mehr Fälle (nämlich auch für Titration von Erdalkalien etc.) anwendbar ist, daß man die Kontrolle ihres (zunächst auf reines Natriumkarbonat zu stellenden) Titers durch gewichtsanalytische Bestimmung mit Silbernitrat

viel genauer als diejenige der Schwefelsäure durch Chlorbaryum vornehmen kann, und daß sie in der Kälte eine erheblich stärkere Avidität als Schwefelsäure hat; auch bewirkt ihr Charakter als einbasische Säure das Fortfallen mancher durch Hydrolyse bei sauren Sulfaten vorkommenden Störungen.

Es gibt in der Tat keinen einzigen Vorzug, den die Schwefelsäure als Normalsäure aufweisen könnte; sie ist deshalb vollkommen entbehrlich und wird hier um so weniger berücksichtigt werden, als ihre Bereitung genau wie diejenige der Normalsalzsäure stattfindet.

Normalsalpetersäure ist ebenfalls fast ganz entbehrlich. Sie kann überall durch Salzsäure ersetzt werden, mit einziger Ausnahme des Falles, wo man in einer alkalischen Lösung (z. B. Rohsodalauge) das Chlorid durch Silbernitrat mit Kaliumchromat als Indikator bestimmen will und zu diesem Zwecke genau so viel Normalsalpetersäure zusetzt, als nach der früheren Titrierung mit Salzsäure zur Neutralisierung des Alkalis erforderlich ist. Dazu braucht man aber gar keine titrierte Salpetersäure, wenn man als Indikator für die Neutralisation Methylorange anwendet; auch kann man den Säureüberschuß ohne Gefahr für die Silbertitration mit Soda oder Natriumbikarbonat in geringem Überschuß abstumpfen.

Normaloxalsäure ist zwar von F. Mohr als „Grundlage der Alkalimetrie“ aufgestellt worden, hat aber so viele Schattenseiten, daß sie wohl in der Alkalimetrie kaum mehr angewendet wird, außer allenfalls zur Urprüfung der Titerflüssigkeiten, worin sie aber auch dem Natriumkarbonat weit nachsteht. Eine besser berechtigte Verwendung findet sie namentlich zur vorläufigen Titerstellung von Chamäleonlösung und zur Bestimmung der „Basis“ im Weldon-Schlamme, also einer heut nur sehr wenige außerenglische Fabriken interessierenden Operation.

Als Grundlagen (Ursubstanzen) für die Alkalimetrie und Acidimetrie sind viele verschiedene Substanzen angewendet worden, von denen die wichtigeren später erwähnt werden sollen.

Allen übrigen sowohl an Verbreitung wie an wirklichem Wert weit vorausstehend ist das Natriumkarbonat, das sich mit größter Leichtigkeit vollkommen rein und wasserfrei darstellen und abwägen und mit größter Genauigkeit mittels Salzsäure und Methylorange (bei gehörigen, allerdings recht umständlichen Vorsichtsmaßregeln, auch mit Lackmus oder Phenolphtalein, vgl. S. 83 u. 86) titrieren läßt. Man findet im Handel „chemisch reine Soda“, welche keine irgend wägbaren Mengen von Chlorid enthält, und man kann sich solche auch aus reinem Natriumbikarbonat leicht herstellen (das man allenfalls noch durch Auswaschen mit kleinen Mengen destillierten Wassers völlig von Chlorid und Sulfat befreit, vgl. u.), wobei man zugleich die Forderung verwirk-

lichen muß, eine sowohl von Natriumoxyd wie von Wasser vollkommen freie Substanz darzustellen.

Will man reine Soda des Handels direkt verwenden, so muß man sich unbedingt überzeugen, daß sie sich völlig klar in Wasser löst, nach Neutralisierung mit Salpetersäure keine Trübung mit Silbernitrat und nach Übersättigung mit Salzsäure keine Reaktion auf Sulfate zeigt. Man löse dabei keine zu geringe Menge, etwa 2—3 g auf, versäume aber natürlich nicht, die Lösung soweit zu verdünnen, daß keine Ausscheidung von Chlorbaryum eintreten kann. Eine ganz schwache Opaleszenz mit Silbernitrat wird häufig beobachtet werden, aber der einigermaßen geübte Chemiker kann schon beurteilen, ob eine quantitativ überhaupt bestimmbare Menge von Chlorid vorhanden ist. Gesetzt, die Soda habe sich als rein erwiesen, so muß sie in wasserfreien Zustand übergeführt werden. Zu diesem Zwecke kann man sie in einem Platintiegel unter öfterem Umrühren 20 Minuten lang in der Art erhitzen, daß nur der Boden des Tiegels glühend wird. Sie darf dabei nicht zusammensintern, weil in diesem Falle schon ein wenig Natriumoxyd entstehen kann. Die geglühte Substanz wird noch warm in ein gut verschließbares Wägegläschen geschüttet und mit diesem im Exsikkator aufbewahrt; oder aber man läßt den Platintiegel im Exsikkator erkalten und wägt aus ihm die für die Titerstellung bestimmten (3—5) Proben gleich direkt hintereinander in ebensoviele Bechergläser aus, wobei der Tiegel auf der Wage immer bedeckt sein muß.

Will man ganz sicher gehen, daß man nicht zu wenig oder zu viel erhitzt habe, so kann man den Tiegel in einem Sandbade auf 270—300° erhitzen, unter öfterem Umrühren des Inhaltes, bis Gewichtskonstanz eintritt. Hierzu genügt in allen Fällen $^1/_2$ Stunde, ohne das Anwärmen zu rechnen. Man umgibt den Tiegel außen ebenso hoch mit Sand, wie die Soda innen reicht, und bringt ein (ordinäres) Thermometer dicht daneben oder auch in dem Platintiegel selber an. Dies ist ganz ebenso bequem wie das Erhitzen mit offener Flamme, und ich wende es seit einiger Zeit allgemein an.

Wenn man mit Natriumbikarbonat beginnt, so muß man es natürlich ebenfalls wie oben auf Freisein von unlöslichen Substanzen, von Chlorid und Sulfat prüfen. Sollte es die beiden letzteren noch enthalten, so läßt es sich wegen seiner Schwerlöslichkeit davon durch Auswaschen befreien; man kann es aber leicht gleich rein genug kaufen. Man kann es nun, ganz wie die Soda, im Platintiegel durch Erhitzen von dem zweiten Äquivalent Kohlensäure und dem Wasser befreien, aber es ist weit sicherer, die Erhitzung bei mäßiger, geregelter Temperatur vorzunehmen. Ich habe (Zsch. f. angew. Ch. 1897, 522) gezeigt, daß das Bikarbonat schon durch wenige Minuten dauernde Erhitzung

auf 260—270° vollkommen in Na_2CO_3 übergeführt wird. Wenn man das Muster im Sandbade oder Luftbade $^1/_2$ oder 1 Stunde nicht über 300° erhitzt, so wird man sicher sein, weder Bikarbonat noch Wasser, noch Natriumoxyd darin zu haben.

Obwohl man mit Leichtigkeit im Handel genügend reines Bikarbonat erhalten kann, so muß der Techniker doch manchmal aus äußeren Gründen mit einer unreinen Ware vorlieb nehmen und muß sie dann selbst reinigen, um zu einer reinen Ursubstanz für Titerstellung zu gelangen. Reinitzer (Zsch. angew. Ch. 1894, 551) verfährt dazu wie folgt: Man erwärmt ca. 250 ccm destilliertes Wasser in einem hohen Becherglase (am besten aus Jenaer Geräteglas) auf 80° und trägt unter Umrühren kleine Mengen Bikarbonat bis zur Sättigung ein, wobei ein Teil der Kohlensäure unter Aufschäumen entweicht. Wenn sich auch beim Umrühren nichts mehr auflöst, filtriert man durch ein Faltenfilter, am besten im Warmwassertrichter, in einen Kolben und kühlt auf 10 bis 15° ab. Dabei scheidet sich eine reichliche Menge eines grobkrystallinischen Salzes ab, ein Gemenge von Bikarbonat und „Trona" ($^4/_3$ Karbonat, vgl. Zsch. angew. Ch. 1893, S. 3, 446, 573), das sich ohne Anwendung eines Papierfilters und daher ohne Verunreinigung durch Papierfasern, durch einen Trichter, dessen Hals mit einem Platinkonus[1]) verschlossen ist, von der Mutterlauge trennen läßt. Man saugt diese ab, wäscht einige Male mit kleinen Mengen kalten Wassers nach, die jedesmal wieder vollständig abgesaugt werden, überträgt das Salz in eine Platinschale, die man bis zu einer bei Tageshitze kaum sichtbaren Rotglut erhitzt[2]); nach dem Erkalten wird es zerrieben und wieder getrocknet.

Jedenfalls müssen für die Herstellung oder Kontrolle einer Normalsäure die entsprechenden Mengen von Soda jedesmal einzeln abgewogen werden; man darf nicht, wie es manchmal vorgeschrieben und selbst in Hochschul-Laboratorien geübt wird, etwa eine Normal-Sodalösung, sagen wir von 53 g im Liter, herstellen und von dieser für die einzelnen Versuche bestimmte Mengen herauspipettieren. Dadurch belastet man sich mit den auch bei justierten Meßgefäßen noch immer vorhandenen Ungenauigkeiten der Abmessung, des Ablaufens u. s. w., Ungenauigkeiten, die vielmal größer sind als die Fehler beim Abwägen, und die bei einer so wichtigen Operation, wie es die Zubereitung einer

[1]) Oder einfach durch einen lose eingesetzten Glasstopfen. G. L.

[2]) Wenn man nach dieser Vorschrift arbeitet, wäre man bei den hier in Frage kommenden größeren Mengen keineswegs sicher, nicht einzelne Stellen zu überhitzen und Spuren von Natriumoxyd zu erzeugen. Man wird weit besser das Salz nur scharf trocknen, zerreiben und mischen und dann die für Titerstellung bestimmten kleinen Mengen im Sandbade oder Luftbade auf höchstens 300° erhitzen; vgl. S. 99. G. L.

für längere Zeit dauernden Normallösung ist, unbedingt vermieden werden müssen.

Sörensen (Zsch. anal. Ch. **36**, 639; **42**, 333) empfiehlt statt der Soda das Natriumoxalat als Ursubstanz anzuwenden, das allerdings den Vorteil besitzt, auch für die oxydimetrischen Methoden dieselbe Rolle zu spielen. Nach ihm kann man dieses Salz leicht frei von Krystallwasser erhalten, und sei es nicht hygroskopisch. Das von Kahlbaum nach seinen Angaben hergestellte, mit Alkohol gefällte und bei 240° getrocknete Salz könne man ohne weiteres oder allenfalls nach einigen Stunden Trocknen im Wasserbadschrank zur Titerstellung verwenden. Man erhitzt eine genau abgewogene Menge des Salzes im Platintiegel mit aufgelegtem Deckel vorsichtig $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde über einer kleinen Leuchtgasflamme oder besser einer Berzeliusschen Spirituslampe, zuletzt bei halb aufgesetztem Deckel, um die Kohle vollständig zu verbrennen bis zum beginnenden Schmelzen des Natriumkarbonats. Dabei entsteht ein Gemenge von Na_2CO_3 und wenig NaOH, das man nicht wägt, sondern mit dem Tiegel in ein hohes Becherglas bringt, mit Wasser durchfeuchtet, mit einer etwas überschüssigen Menge der einzustellenden Säure zersetzt, auf dem Wasserbade erwärmt, worauf man die Flüssigkeit in einen konischen Kolben gießt, den Tiegel und Deckel und das Glas nachspült, 10 Tropfen einer Lösung von $^1/_2$ g Phenolphtalein in 50 ccm Alkohol + 50 ccm Wasser zusetzt, bis zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure kocht, in kaltem Wasser kühlt und den Überschuß von Säure mit Natronlauge zurücktitriert. Das Äquivalent des Natriumoxalats ist $\frac{134,1}{2} = 67,05$, also entsprechen 10 ccm einer $^1/_{10}$ N.-Säure 0,06705 g Natriumoxalat oder 0,1 g des Salzes = 14,91 ccm einer $^1/_{10}$ N.-Säure.

Weiterhin (Zsch. anal. Ch. **42**, 512) gibt Sörensen genaue Vorschriften zur Prüfung des käuflichen „reinen" Natriumoxalats auf irgend welche Verunreinigungen.

Sörensens Versuche sind, wie aus der detaillierten Beschreibung derselben hervorgeht, mit außerordentlich großer Sorgfalt angestellt worden und haben gezeigt, daß man mit chemisch reinem Natriumoxalat als Ursubstanz für Alkalimetrie sehr gute Ergebnisse erzielen kann. Ob die Veraschung des Oxalats mit vollständiger Verbrennung der Kohle (wie sie von ihm selbst als durchaus erforderlich bezeichnet wird) auch in den Händen nicht darauf ganz besonders eingeübter Chemiker ohne jeden Verlust ausfällt, könnte erst längere und vielseitigere Erfahrung zeigen. Die Prüfung der Substanz auf ihre absolute Reinheit ist jedenfalls viel umständlicher und langwieriger als bei Soda, ebenso das ganze Verfahren, selbst wenn man dabei nicht, wie es Sörensen ganz un-

nötigerweise tut, mit Phenolphtalein und im Kochen, sondern mit Methylorange in der Kälte arbeitet. Es liegt mithin gar kein Grund vor, das Natriumoxalat der Soda vorzuziehen; ob man die Substanz bei 100° oder bei 300° trocknet, macht doch gewiß keinen Unterschied in der Umständlichkeit des Verfahrens. Aber zur Kontrolle in zweifelhaften Fällen ist das Natriumoxalat in der Tat nach meinen Versuchen sehr empfehlenswert.

Zur Herstellung einer $^1/_1$ N.-Salzsäure verfährt man wie folgt.

Man verdünnt zunächst reine Salzsäure auf ca. 1,020 spez. Gewicht, so daß man eine „vorläufige" Säure erhält, welche etwas über die Normalstärke (36,46 g H Cl pro Liter) enthält. Diese füllt man in eine Bürette und titriert damit eine frisch geglühte Probe chemisch reiner Soda vom Gewichte w, wozu man x ccm Säure braucht. Wenn die Säure wirklich normal wäre, so müßte $x = \frac{w}{0{,}05305}$ sein, was aber kaum eintreffen wird; vermutlich wird man weniger Säure brauchen. Man berechnet nun nach der obigen Formel, wie viel Kubikzentimeter wirkliche Normalsäure gebraucht werden sollten; diese Zahl y ist also $= \frac{w}{0{,}05305}$ und x wird kleiner als y sein. Um nun zu erfahren, wie stark man die vorläufige Säure verdünnen muß, damit sie normal wird, setzen wir $u = \frac{1000\,x}{y}$. u ist dann die Zahl der Kubikzentimeter der vorläufigen Säure, welche man in den Mischzylinder einfüllt und durch Zusatz von reinem Wasser auf 100 ccm bringt.

Wenn man brauchbare Normalnatronlauge vorrätig hat, kann man diese dazu benutzen, um durch eine völlig analoge Methode die vorläufige Säure zu untersuchen und auf Normalsäure zu bringen.

Die fertig gemischte Normalsäure muß nun aber jedenfalls durch Titrieren neuer Proben von geglühter reiner Soda darauf untersucht werden, ob sie völlig richtig, also $x = y$ ist. Sehr zu wünschen ist noch eine weitere Kontrolle durch Bestimmung des Chlorgehaltes mittels Silbernitrat. 10 ccm der Säure (= 0,3646 H Cl) sollen 1,435 g Ag Cl ergeben.

Bei der Abwägung der Soda ist folgendes zu beachten. Um den Einfluß der Ablesungsfehler der Bürette möglichst zu verringern, soll man einerseits möglichst nahe an die volle Fassung der Bürette herangehen, andererseits aber nicht mehr als eine Bürettenfüllung verbrauchen. Werden z. B. für die Titration nur 20 ccm Säure verbraucht, so ist der Einfluß der Ablesungsfehler doppelt so groß wie bei 40 ccm. Kommt man aber über 50 ccm hinaus, muß man also die Bürette nachfüllen, so hat man vier statt zwei Ablesungen; daher ist die Genauigkeit bei 60 ccm geringer als bei 40 ccm. Die ganze Bürettenfüllung von 50 ccm

entspricht bei $^1/_1$ N.-Säure einem Gewichte von 2,650 g Soda. Man wird also jedenfalls über 2 g, aber nicht über 2,5 g Soda für jeden Einzelversuch abwägen.

Man gewinnt, wie gezeigt, nichts, wenn man die Sodamenge so groß nimmt, daß man mehr als eine Bürettenfüllung von 50 ccm verbraucht, weil dann die Ablesungsfehler sich verdoppeln. Noch weniger aber ist es anzuraten, in diesem Falle eine gewöhnliche Bürette von 100 ccm Inhalt anzuwenden, denn solche lassen sich nicht genauer als höchstens auf $^1/_5$ ccm einteilen, und dabei ist der Ablesungsfehler doppelt so groß wie bei den in $^1/_{10}$ ccm geteilten 50 ccm-Büretten. Doch könnte man, wenn sehr viele Analysen der Art auszuführen sind, „Kugelbüretten" nach Art der Lungeschen Kugelnitrometer (siehe den Abschnitt: „Gasvolumeter") anwenden, bei denen der obere Teil kugelförmig oder zylindrisch erweitert ist und die genaue Teilung erst etwa bei 60 oder 70 ccm anfängt. Auf ähnlichem Prinzipe beruhen die Meßapparate von Bleier (S. 63).

Um sicher zu wissen, was die Resultate der Versuche bedeuten, berechne man aus jedem Einzelversuch einen Koeffizienten für die Normalsäure, indem man die für die abgewogene Soda der Theorie nach erforderliche Säuremenge berechnet und diese durch die wirklich verbrauchten ccm dividiert; der Quotient gibt die Zahl, mit der man die Resultate der Titrierung multiplizieren muß, um die vorhandene Menge Soda zu finden. Gesetzt z. B., man habe 2,5000 g Soda abgewogen und bei der Titration 47,00 ccm Säure verbraucht. Man hätte von einer ganz richtigen Säure $\frac{2{,}500}{0{,}05305} = 47{,}13$ ccm brauchen müssen. Die Säure ist also ein wenig zu stark, und die Ablesungen müssen mit $\frac{47{,}13}{47} = 100{,}28$ multipliziert werden, um sie auf richtige Normalsäure zurückzuführen.

Man übersehe ja nicht, daß alle Normallösungen nicht nur bei 15° eingestellt werden, sondern auch, wenn sie später bei einer von 15° um mehr als 1—2° abweichenden Temperatur gebraucht werden, nach S. 55 dafür korrigiert werden müssen.

Um sich auf die Richtigkeit seiner Normalsäure wirklich verlassen zu können, muß man mindestens drei, besser aber vier Proben anstellen, bei denen die größten Abweichungen der wie oben berechneten Koeffizienten den Betrag von 0,0010 nicht übersteigen sollen, so daß das Mittel einen Maximalfehler von ± 0,0005 hat. Ein geübter Chemiker kann noch genauer arbeiten, aber über die Hälfte dieses Fehlers, also einen möglichen Irrtum von ± 0,025 Proz., wird man schwerlich hinwegkommen und ± 0,01 Proz. dürfte als die nur mit den höchsten

wissenschaftlichen Vorsichtsmaßregeln, Beobachtungen durch Kathetometer u. s. w. erreichbare Genauigkeit angesehen werden. Da nun bei jeder Benutzung der Normallösung wieder neue kleine Fehler gemacht werden können, so ist unter allen Umständen die zweite Dezimalstelle der Prozente bei alkalimetrischen und azidimetrischen Operationen unsicher, und selbst die Richtigkeit der ersten Dezimalstelle, d. h. ein Tausendstel des Gesamtbetrages, nur bei sehr sorgfältiger Arbeit zu verbürgen. Analysen der Art auf mehr als zwei Dezimalstellen der Prozente auszurechnen, ist also ganz widersinnig.

In wissenschaftlichen Laboratorien begnügt man sich meist damit, eine Titrierflüssigkeit annähernd richtig darzustellen und die Ablesungen vermittels des wie oben ermittelten Koeffizienten zu berichtigen. In technischen Laboratorien, wo man einerseits große Mengen von Normallösungen auf einmal darstellt, andererseits die jedesmalige Berichtigung der Ablesungen zu viel Zeit braucht und Gelegenheit zu Irrtümern gibt, ist es viel besser, trotz etwas größerer Mühe die Lösungen so nahe richtig zu stellen, daß eine Korrektur nicht mehr nötig ist. In den meisten Fällen wird es ausreichen, wenn die Abweichung von einer richtigen Normallösung nicht über $\pm$ 0,0002 beträgt, um sie vernachlässigen zu können.

Von anderen für die Herstellung von Normalsäuren und Normallaugen vorgeschlagenen Substanzen seien folgende erwähnt[1]).

Grandeau (Zsch. analyt. Ch., **2**, 426), dann Pincus (eb. **2**, 426) und Fresenius (Quant. Anal. 6. Aufl., II, 258) wollen Kalkspat (isländischen Doppelspat) verwenden, den sie als chemisch reines Calciumkarbonat ansehen, was aber keineswegs immer zutrifft. Thiele und Richter (Zsch. angew. Ch. 1900, 486) fanden bei diesem Materiale Abweichungen von 0,2 Proz. vom wahren Werte. Sutton verwendet Calciumkarbonat, das man durch Glühen von reinem Calciumoxalat oder Calciumtartrat erhalten soll.

Metallisches Natrium verwenden Hartley (Zsch. analyt. Ch. **12**, 89) und Neitzel (eb. **32**, 422).

Borax wird empfohlen von Salzer, Rimbach und Worms und Richmond (eb. **32**, 449; **36**, 688; **35**, 338; Chem. News **71**, 296; **72**, 5 und 84).

Chlorammonium von Reinitzer, Seyda und Weinig (Zsch. anal. Ch. **34**, 577; **39**, 458; Zsch. angew. Ch. 1892, 204).

[1]) Ich entnehme viele der nachstehenden Zitate der Abhandlung von Vanino und Seitter in Zsch. analyt. Ch. **41**, 141 ff., die eine reichliche, aber keineswegs vollständige Aufzählung der Literatur über Maßflüssigkeiten und Urtitersubstanzen enthält. Die zahlreichen Veröffentlichungen des Verfassers z. B. sind dort fast ganz ignoriert.

Ammoniumsulfat von Knublauch (Zsch. anal. Ch. **21**, 165).

Auf jodometrischem Wege gehen vor: Mohr, Kjeldahl (eb. **22**, 327), Gröger (Zsch. angew. Ch. 1890, 353 und 385), Fessel (Zsch. anorg. Ch. **23**, 67; Zsch. anal. Ch. **38**, 449). Sie verwenden die Reaktion: $5\,KJ + KJO_3 + 6\,HCl = 6\,J + 3\,H_2O + 6\,KCl$. v. Than schlug statt dessen Kaliumbijodat vor (Ann. **261**, 358), das auch Meineke empfiehlt (Chem.-Ztg. **19**, 2); Riegler nimmt reine Jodsäure (Zsch. anal. Ch. **35**, 308; **38**, 250). Alle jodometrischen Methoden zur Einstellung von Normalsäuren und Laugen erheischen Umwege, auf denen die unvermeidlichen kleinen Fehler sich leicht zu größeren addieren, die die S. 103 als zulässig angegebenen Abweichungen übersteigen. Übrigens ist auch die Grundlage der Jodometrie keineswegs sicherer als diejenige der Acidimetrie, wenn man für letztere reine Soda verwendet, vielmehr umgekehrt, so daß man gerade im entgegengesetzten Sinne auch für die Jodometrie ganz gut von der Acidimetrie ausgehen kann, wie wir bei der ersteren sehen werden.

Eine nützliche Verwendung scheint nach Petersen (Zsch. anal. Ch. **42**, 308) diese Methode zur Bestimmung des Säuregehaltes in gefärbten Pflanzenextrakten, Würze, Bier u. dgl. zu finden.

Morse und Chambers (Zsch. anal. Ch. **37**, 183) benutzen neutrales Wasserstoffsuperoxyd und Chamäleon nach der Gleichung:

$$2\,KMnO_4 + 5\,H_2O_2 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 5\,O_2.$$

Natürlich kann man diese Reaktion auch gasvolumetrisch ausführen. Einen anderen gasvolumetrischen Weg mit Hilfe von Jodkalium, Kaliumjodat. Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd schlägt A. Baumann ein (Zsch. anal. Ch. **31**, 450).

Meade (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 12; Zsch. anal. Ch. **41**, 44) stellt Normalsäure durch Elektrolyse von Kupfervitriol her; ebenso schon früher Hart und Crossdale (Zsch. anal. Ch. **31**, 190; **33**, 455).

Selbstverständlich kann man Normalsalzsäuren auf gewichtsanalytischem Wege, also durch Fällung mit Silbernitrat, einstellen, was oft genug vorgeschlagen worden ist. Auch ich selbst benutze diese Methode häufig zur Kontrolle der Einstellung mit Soda (vgl. S. 97) und habe nach vieljährigen Erfahrungen bei sorgfältiger Ausführung beider Methoden eine Übereinstimmung derselben auf 0,05 Proz., zuweilen sogar auf 0,02 Proz. konstatiert. Genauer als die Einstellung mit reiner Soda ist auch die Chlorsilberfällung nicht.

Viel schwieriger ist es, bei Normalschwefelsäuren durch Fällung mit Chlorbaryum ebenso genaue Resultate zu erhalten, was mit der bekannten Schwierigkeit, ein absolut reines Baryumsulfat zu erzielen, zusammenhängt.

Auch das Eindampfen der Säuren mit Ammoniak und Wägen des Ammoniumsalzes haben verschiedene Autoren empfohlen.

Mundy (J. Chem. Soc. **73**, 658) will Normalsäure dadurch herstellen, daß er aus Schwefelsäure und Kochsalz HCl entwickelt, dieses in eine gewogene Wassermenge leitet und die Gewichtszunahme bestimmt. Dieser Vorschlag dürfte kaum viel Beachtung finden.

A. Marshall (J. Soc. Chem. Ind. 1899, 3) empfiehlt, die Normalsäuren u. s. w. auf Grund der spezifischen Gewichte herzustellen. Dieser Vorschlag wird wiederholt von Küster und Siedler (Chem.-Ztg. 1902, No. 89), aber die von ihnen gegebenen Belege zeigen zu große Abweichungen von der wirklichen Stärke (auch bei den von ihnen als richtig angesehenen Fällen bis zu 0,5 Proz.), als daß man diese Methode für genauere Zwecke empfehlen könnte. In Küsters logarithmischen Rechentafeln für Chemiker finden sich für diesen Zweck bestimmte, sehr bequeme Tabellen, die man zur ungefähren Einstellung von Normalflüssigkeiten sehr gut benutzen kann.

Quincke (Zsch. anal. Ch. 31, 1) benutzt die gasvolumetrische Messung des Sauerstoffs, der aus Ferrocyankalium und alkalischem Wasserstoffsuperoxyd entwickelt wird.

Eine größere Anzahl von Verfahren verwendet als Ursubstanz eine sauer reagierende Verbindung, mit der demnach zunächst eine alkalische Normallauge eingestellt wird, worauf diese erst wieder zur Einstellung der Normalsäure benutzt wird.

Die wichtigste dieser Verbindungen ist die Oxalsäure, deren Rolle als Ursubstanz namentlich von Mohr in seinem Lehrbuche eifrig verfochten worden ist. Es hat sich aber herausgestellt, daß es recht schwierig ist, eine von fremden Substanzen ganz freie Oxalsäure von bestimmtem Wassergehalte, wie er der Formel $C_2H_2O_4, 2\,H_2O$ entspricht, herzustellen. Diese Schwierigkeit ist auch keineswegs durch den Vorschlag von Hampe (Chem.-Ztg. **7**, 73 und 106) überwunden worden, statt der krystallisierten Oxalsäure die (äußerst hygroskopische) wasserfreie Oxalsäure, $C_2H_2O_4$, welche bei 100° sublimiert, anzuwenden. Wir verzichten auf die Wiedergabe der reichlichen Literatur über die Darstellung von reiner Oxalsäure[1]) und führen nur die am meisten verbreitete Vorschrift von Cl. Winkler an. (Übungen in der Maßanalyse, 3. Aufl., S. 69.) Man löst $^1/_2$ kg käufliche Oxalsäure im gleichen Gewicht siedender Salzsäure von 1,07 spez. Gew., stellt die dazu gebrauchte Porzellanschale in Eiswasser, läßt unter beständigem Umrühren auskrystallisieren, bringt das Krystallmehl auf einen mit Glaswolle verstopften Trichter,

[1]) Zusammenstellung der Literatur bei Vanino und Seitter, Zsch. anal. Ch. **41**, 156—161.

läßt abtropfen und deckt mehrmals mit Salzsäure nach. Dann löst man wieder in reiner, siedender Salzsäure, kühlt abermals unter Umrühren ab, deckt das abgetropfte Krystallwasser mit wenig kaltem Wasser und löst zum dritten Male, diesesmal in der eben ausreichenden Menge siedenden Wassers. Das wie oben erhaltene Krystallmehl wird wieder gedeckt und noch zwei- bis dreimal derselben Behandlung unterworfen. Das Endprodukt überläßt man in einem kühlen Raume auf einer mehrmals gewechselten Unterlage der Trocknung. Es ist frei von Chlor und mineralischem Rückstand, ist aber noch nicht frei von Flüssigkeitseinschlüssen und muß deshalb vor der Anwendung entwässert werden. Dies geschieht am besten durch 5—6 stündiges Trocknen bei 60° (bei 100° verflüchtigt sich ziemlich viel Oxalsäure). Die trockene Oxalsäure, deren Formel nun $H_2C_2O_4$ ist, muß natürlich in dichtschließenden Gläsern aufbewahrt werden; will man sie zur Titerstellung verwenden, so beschickt man mehrere Wägegläschen mit je etwa 0,2 g, trocknet nochmals im Luftbade mehrere Stunden bei 60—80°, läßt verschlossen erkalten und nimmt dann erst die genaue Wägung vor.

Für technische Laboratorien wird wohl diese ziemlich umständliche Reinigungsmethode meist zu unbequem sein; man kommt bestenfalls damit nicht weiter als mit dem viel leichter zugänglichen reinen Natriumkarbonat. Winkler empfiehlt sie auch nur zur Urprüfung, nicht zur Darstellung von Normaloxalsäure. Die Urprüfung dabei wird natürlich zuerst mit einer Normalalkalilauge ausgeführt und mit dieser erst wieder die Normalsäure gestellt, was für die eigentliche Alkalimetrie den Nachteil hat, daß bei der Übertragung von dem Normalalkali zur Normalsäure unvermeidliche kleine Unsicherheiten entstehen, deren Betrag unbedingt größer als bei der direkten Prüfung der Normalsäure mit Natriumkarbonat ist.

Jedenfalls muß man dabei eine kohlensäurefreie Normallauge verwenden, oder aber längere Zeit damit (nicht in einem Glasgefäße!) kochen, erkalten lassen und erst dann austitrieren. Oder aber man arbeitet mit Barytlösung, die man aber nur sehr schwierig auf genaue Äquivalente einstellen kann (s. u.).

Statt der Oxalsäure glauben viele deren saures Salz, das Kaliumtetroxalat, mit größerer Sicherheit als Ursubstanz für die Alkalimetrie (und Chamäleontitrierung) verwenden zu können. Das krystallisierte Salz hat die Formel: $KHC_2O_4, H_2C_2O_4, 2H_2O$; es ist schon 1856 von Kraut (Ann. **126**, 629), dann später besonders von Ulbricht und Meissl (Zsch. anal. Ch. **26**, 350; weitere Literatur darüber eb. **41**, 161) vorgeschlagen worden, und wurde auch von Meineke (Chem.-Ztg. 1895, 2) als sehr brauchbar hingestellt, während Wells (Zsch. anal. Ch. **32**, 453), Hinmann (eb. **38**, 456) und Dupré und Kupffer (Zsch. angew. Ch. 1902, 352) davor warnen. Selbstverständlich wird es ebenfalls mit Lackmus

oder besser Phenolphtalein als Indikatoren verwendet, wobei man ebenso wie bei freier Oxalsäure auf den Kohlensäuregehalt der Lauge Rücksicht nehmen muß (S. 85). Sehr empfohlen wird es in neuester Zeit wieder von Julius Wagner (V. Int. Kongreß f. angew. Chemie, Berlin 1903), der, im Gegensatz zu Meineke, das Salz, nicht über Schwefelsäure, sondern zwischen Filtrierpapier abgetrocknet, im lufttrockenen Zustande verwendet. Man soll es ohne die leicht vorkommende Beimengung von Bioxalat erhalten, wenn man 1 Mol. neutrales Oxalat in Wasser auflöst und zu einer Lösung von etwas über 3 Mol. Oxalsäure so hinzugießt, daß beim Mischen stets überschüssige Oxalsäure vorhanden ist, dann 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nochmals umkrystallisiert. Man stellt damit (nach direkter Mitteilung) unter Anwendung von Phenolphtalein Barytwasser und mit diesem wieder die Normalsäure ein. Ebenso empfiehlt es Kühling (Zsch. angew. Ch. 1903, 1030).

Bei sehr zahlreichen, von mir persönlich und mehreren Mitarbeitern in meinem Laboratorium angestellten Versuchen ist es mir nicht gelungen, das Kaliumtetroxalat von konstantem, der obigen Formel genau gleichkommendem Wassergehalte zu erzielen, und ich kann mich deshalb nicht dazu verstehen, es an Stelle der Soda als Ursubstanz für die Alkalimetrie anzunehmen, während man es ganz gut für die Oxydimetrie (s. u.) verwenden kann, nachdem man seinen Wirkungswert mittels einer auf Soda → Salzsäure → Barytwasser eingestellten Lauge ermittelt hat.

Gegen die Oxalsäure, das Kaliumtetroxalat und alle übrigen, nur mit Phenolphtalein zu titrierenden Ursubstanzen (wozu auch das Kaliumbijodat, der Weinstein u. s. w. gehören) als Grundlagen der Alkalimetrie und Acidimetrie muß man sich überhaupt grundsätzlich in allen Fällen erklären, in denen die Normalflüssigkeiten später mit Methylorange als Indikator verwendet werden sollen; vgl. S. 72.

Das Kaliumbijodat ist auch als Ursubstanz für direkte Einstellung von Normalnatron empfohlen worden, namentlich sehr warm von Meineke (Chem.-Ztg. 1895, S. 2) und von E. Crato (Maßanalytische Tafel, Sonderabzug). Nach den in meinem Laboratorium angestellten Versuchen (V. Kongreß f. angew. Chemie) ist die Jodsäure gegenüber Methylorange eine etwas schwächere Säure als Salzsäure etc.; gegenüber Phenolphtalein ist dies zwar natürlich nicht der Fall, die Resultate sind aber doch nicht sehr genau, und dabei kann man nicht, wie bei Soda, die absolute Reinheit der Substanz schon auf qualitativem Wege mit Leichtigkeit und Schnelligkeit feststellen. Auch Jul. Wagner (Maßanalytische Studien, S. 60) findet, daß das käufliche und „chemisch reine" Bijodat oft keineswegs der Formel $KH(JO_3)_2$ entspricht und daß seine Trocknung in der von Meineke empfohlenen Form nicht angeht. Es ist gar nicht abzusehen, warum man es an Stelle der Soda für die

Urprüfung in der Alkalimetrie setzen solle, weder direkt, noch auf dem Umwege über die Alkalimetrie.

Weinstein wird von A. Bornträger (Chem.-Ztg. 1881, 519; Zsch. anal. Ch. **25**, 333; **31**, 56; **33**, 713) als Ursubstanz empfohlen; es scheint in italienischen Versuchsstationen angewendet zu werden. Gegen diesen Körper spricht die schwach saure Natur der Weinsäure, welche die Umschläge damit unscharf macht. Jedenfalls ist nicht einzusehen, was er vor der Soda voraushaben soll.

Kaliumdichromat empfiehlt Richter (Zsch. anal. Chem. **21**, 205; vgl. auch Zsch. anorg. Ch. **3**, 84) als eine angeblich rein darzustellende Substanz, aber selbst wenn dem so wäre, so spricht doch die schwach saure Natur der Chromsäure und der Übergang nur aus einer Nuance von gelb in eine andere, mehr rötliche, gegen seine Anwendung in der Alkalimetrie.

Stärke der Normalsäuren.

In Fabriken verwendet man für die Betriebsanalysen und für viele Laboratoriumszwecke $^1/_1$ N.-Säure, bei der die Umschläge der Farbe des Indikators unter allen Umständen sehr deutlich sind. Man nimmt dann entsprechend mehr Substanz zur Analyse und kann auch mit weniger genauen Wagen und Meßgeräten für die Praxis genügende Genauigkeit erlangen. Oft aber muß man doch im Laboratorium feiner arbeiten und hat dann die Wahl zwischen $^1/_2$, $^1/_5$ und $^1/_{10}$ N.-Säure. Man stellt diese am einfachsten durch entsprechende Verdünnung von $^1/_1$ Normalsäure her, muß aber unbedingt die fertige Säure nach S. 102 auf ihre Richtigkeit kontrollieren, wobei man für $^1/_2$ N.-Säure etwa 1,000—1,250 g, für $^1/_5$ N.-Säure 0,4—0,5 g, für $^1/_{10}$ N.-Säure 0,2—0,25 g Soda abwägt. Um nicht eine zu große Anzahl von Normalflüssigkeiten zu haben (was auch zu Verwechselungen führen kann), wird man wohl meist neben der $^1/_1$ N.-Säure nur noch eine andere führen, wozu dann die $^1/_5$ N.-Säure am meisten zu empfehlen ist. Die $^1/_2$ N.-Säure gewährt gegenüber der $^1/_1$ N.-Säure noch nicht genügenden Vorteil. Andererseits ist die $^1/_{10}$ N.-Säure allzu verdünnt; man braucht doch, um den Farbenumschlag des Indikators sicher zu beurteilen, mindestens zwei Tropfen davon, kommt also gar nicht weiter damit als mit einer $^1/_5$ N.-Säure, von der man nur einen Tropfen für denselben Zweck braucht. Wer aber nicht auf einen Tropfen, d. i. doch 0,02—0,03 ccm genau titrieren und ablesen kann, der ist überhaupt kein Chemiker, wird also besser mit verdünnten Normallösungen gar nicht arbeiten. Für einen Chemiker ist aber ein Tropfen $^1/_5$ N.-Säure schon die Grenze dessen, was die Empfindlichkeit der Indikatoren, sowie die anderen Quellen von Ungenauigkeiten als zuverlässiges Mehr oder Weniger erscheinen lassen; es ist also die an-

scheinende größere Genauigkeit der $^1/_{10}$ N.-Lösung ganz illusorisch, denn bei dieser wird man doch nicht auf einen, sondern nur auf zwei Tropfen sicher gehen können, und man hat dabei den Übelstand in den Kauf zu nehmen, daß man weit öfter die Bürette neu füllen muß, was die Ablesungsfehler verdoppelt (vgl. S. 103).

Man bereitet in Fabriken meist eine größere Menge von Normalsäure, etwa den Inhalt eines Säureballons, d. h. 50—60 l. Selbstverständlich muß man dies für den Laboratoriumsgebrauch in kleinere Gefäße, Glasstöpselflaschen von höchstens 5 Liter, umfüllen, was am besten gleich von vornherein geschieht. Wenn man aber nicht so viele kleinere Gefäße vorrätig oder keinen Raum dafür hat und den Inhalt des großen Ballons nur nach und nach abfüllt, so versäume man nicht, diesen gut zu verschließen und vor jeder neuen Abfüllung gründlich durchzuschütteln, aus dem S. 62 angegebenen Grunde. Unbedingt notwendig ist es auch, die kleineren Gefäße mindestens einmal täglich vor Beginn der Arbeit gut umzuschütteln, da Wasser in den oberen leeren Teil der Flasche abdunsten und sich dort kondensieren kann.

Der Wert von Normalsäuren ist folgender für je ein ccm $^1/_1$, $^1/_2$, $^1/_5$ und $^1/_{10}$ N.-Säure in Gramm des zu bestimmenden Körpers:

	$^1/_1$	$^1/_2$	$^1/_5$	$^1/_{10}$
Kalihydrat	0,05616	0,02808	0,01123	0,005616
Kaliumoxyd	0,04715	0,02357	0,00943	0,004715
Kaliumkarbonat	0,06915	0,03457	0,01383	0,006915
Natriumhydrat	0,04003	0,020015	0,00801	0,004003
Natriumoxyd	0,03105	0,01552	0,00621	0,003105
Natriumkarbonat	0,05305	0,02652	0,01061	0,005305
Baryumhydrat	0,08572	0,04286	0,01714	0,008572
Baryumkarbonat	0,09872	0,04936	0,01974	0,009872
Strontiumhydrat	0,06082	0,03041	0,01216	0,006082
Strontiumkarbonat	0,07382	0,03691	0,014764	0,007382
Calciumhydrat	0,03707	0,01853	0,007414	0,003707
Calciumoxyd	0,02806	0,01403	0,005613	0,002806
Calciumkarbonat	0,05006	0,02503	0,010013	0,005006
Magnesia, MgO	0,02018	0,01009	0,004036	0,002018
Magnesiumkarbonat	0,04218	0,02109	0,008436	0,004218

Normaloxalsäure.

Obgleich diese für die Alkalimetrie ganz überflüssig, bei Anwendung von Methylorange übrigens gar nicht anwendbar ist und selbst bei der Bestimmung von ätzenden Erdalkalien neben den Karbonaten voll-

kommen durch Salzsäure ersetzt werden kann[1]), so mag ihre Darstellung hier doch angeführt werden, weil einige Chemiker immer noch an ihr festhalten und sie für einige wenige andere Zwecke (z. B. Untersuchung von Weldonschlamm) erforderlich ist.

Man könnte sie einfach durch Auflösen von 63,025 g chemisch reiner Oxalsäure im Liter für $^1/_1$ N.-Säure oder entsprechend geringeren Mengen für schwächere N.-Säuren herstellen, aber da die Herstellung von absolut reiner und trockener Oxalsäure nach S. 106 höchst umständlich ist, so empfiehlt auch Cl. Winkler, der die letztere als Ursubstanz festhält, die für den praktischen Gebrauch bestimmten Normaloxalsäuren aus gewöhnlicher „reiner" Oxalsäure ungefähr herzustellen und den genauen Titer durch wirklich richtiges Normalalkali zu ermitteln.

Bei der Anwendung von Oxalsäure kann man von Indikatoren nur die sehr schwach sauren brauchen, also Lackmus und noch besser Phenolphtalein. Die Lösungen sind nicht sehr haltbar, umsoweniger, je verdünnter sie sind. Sie zersetzen sich selbst in verschlossenen Flaschen allmählich, selbst bei Aufbewahrung im Dunklen, aber schneller am Lichte. Konzentriertere Lösungen ($^1/_1$ N.) halten sich immerhin einige Zeit; wenn man sie sterilisiert hat, lassen sie sich nach H. Beck (Inauguraldissertation, Jena 1902) im Dunklen einige Jahre ohne Veränderung aufbewahren. Die sehr verdünnten Lösungen ($^1/_{100}$ N.), wie sie in der Wasseranalyse zur Bestimmung der „organischen Substanz" gebraucht werden, halten sich nur ganz kurze Zeit und müssen jedesmal frisch bereitet werden. Eine Nachprüfung des Titers kann natürlich immer leicht durch Normalnatron erfolgen, wobei man Lackmus oder Phenolphtalein anwenden und für genauere Arbeit mit geringerem Überschuß der Lauge kochen, dann aber schnell abkühlen und kalt zurücktitrieren muß, um den Kohlensäuregebalt der Natronlauge unschädlich zu machen (vgl. S. 82 u. 85).

Normallaugen.

Als Normalalkali wird verwendet: Natron, Kali, Ammoniak, Baryt, am meisten das erste. Der einzige für das teure Kali anzuführende Grund ist der, daß es das Glas etwas weniger als das Natron angreife, was allerdings bei gleicher prozentischer Konzentration, aber kaum bei der gleichen Anzahl von Molekeln in der Flüssigkeitseinheit der Fall zu sein scheint[2]). Mohr hatte gefunden, daß mit Natronlauge gefüllte Büretten manchmal Längsrisse bekamen, was bei Kalilauge nicht eintrat;

[1]) Küster, Zsch. anorg. Chem., 18, 127; Lunge, Zsch. angew. Chem. 1897, 41.

[2]) Vgl. Lunge und Millberg, Zsch. angew. Ch. 1897, 398.

es kommt aber jedenfalls so selten vor, daß man deshalb nicht vom Natron abzugehen braucht (vgl. oben S. 65).

Ammoniak ist für Normallaugen empfohlen worden, weil es weniger leicht Kohlensäure aus der Luft anziehe und das Glas nicht angreife. Aber diesen Vorteilen (von denen der erste doch nur im relativen Maße vorhanden ist) steht der große Nachteil der Veränderlichkeit durch Abdunsten von NH_3 entgegen. Selbst $^1/_2$ und $^1/_5$ N.-Lösungen sind diesem so stark ausgesetzt, daß sie nicht irgend längere Zeit ohne Kontrolle gebraucht werden können; keinesfalls darf man sie in einer nicht ganz dicht verschlossenen Bürette auch nur kurze Zeit stehen lassen.

Barytlösung kann man, da sie bei Einwirkung der Luftkohlensäure einen Niederschlag von Baryumkarbonat gibt, nur mit allen den bekannten Kautelen gegen diese Reaktion verwenden. Sie ist nur schwierig normal zu stellen und noch schwieriger so zu erhalten, muß also immer mit einem Reduktionskoeffizienten verwendet werden. Diesen Schattenseiten stehen nur in bestimmten Fällen genügende Vorteile gegenüber, vor allem beim Titrieren von schwachen Säuren mit Phenolphtalein, wobei allerdings Barytlösung sich am besten bewährt, da sie, im Gegensatz zu Natron- oder Kalilauge, leicht relativ frei von Kohlensäure zu erhalten ist. Wo dies nicht in Betracht kommt, also unter allen Umständen bei Anwendung von Methylorange, hat ihre Anwendung gar keinen Sinn.

Normalnatronlauge. Für technische Laboratorien und sogar für die meisten wissenschaftlichen Zwecke kann man ohne weiteres das käufliche, weiße Ätznatron anwenden, dessen unbedeutende Verunreinigung mit Chlorid, Sulfat, Silikat und Aluminat höchst selten in Betracht kommt. Jedenfalls genügt das mit Alkohol gereinigte Ätznatron in Stangen. Das teure, aus Natrium bereitete Produkt enthält nicht nur Natriumkarbonat, sondern gibt zuweilen beim Auflösen sogar einen flockigen Rückstand, der allerdings viel häufiger bei dem gewöhnlichen Ätznatron vorkommt. Man verwendet am besten eine Sorte des letzteren, die sich in Wasser klar löst, anderenfalls muß man die Lösung absetzen lassen und nur das Klare verwenden.

Um $^1/_1$ Normalnatron darzustellen, sucht man von bestem weißen Ätznatron des Handels (am besten ist meist das aus Ammoniaksoda bereitete) klar durchsichtige Stücke heraus, befreit sie von etwa am Rande vorhandenen trüben Stellen durch Abschaben und wägt davon 50 g pro Liter ab. Dies löst man auf, bringt bei 15° genau auf die Marke des Literkolbens und titriert nun 50 ccm dieser provisorischen Lauge mit einer nach S. 101 richtig gestellten Normalsalzsäure unter Anwendung von Methylorange, bis zum Auftreten der bräunlichen Neutralfarbe (S. 74). Man wird mehr als 50 ccm Säure brauchen; nennen wir

die verbrauchte Menge ccm : n. Wir finden nun die Zahl der ccm unserer provisorischen Lauge, welche man mit reinem Wasser auf ein Liter verdünnen muß, um richtiges $^1/_1$ Normalnatron zu erhalten, durch den Ausdruck: $\frac{50\,000}{n}$.

Selbstverständlich muß die so hergestellte Lauge von neuem auf ihre Richtigkeit geprüft werden; ebenso selbstverständlich kann man in genau analoger Weise schwächere als $^1/_1$ Normallaugen darstellen.

Bekanntlich darf man kaustische Natronlauge nicht in Flaschen mit eingeriebenem Glasstöpsel aufbewahren, da dieser bald im Halse der Flasche festwächst. Schon gutes Bestreichen mit Paraffin oder Vaselin (nicht im Überschuß!) hilft dagegen. Andere umbinden den Glasstöpsel mit Bindfaden, oder stecken ihn in einen weiten Kautschukschlauch, oder nehmen gleich einen Kautschukstopfen. Korkstopfen sind nicht brauchbar, da sie bald mürbe werden und Bruchstücke davon in die Lauge fallen.

Es ist nicht rätlich, sehr große Mengen von Normalnatronlauge auf einmal für längeren Gebrauch darzustellen, da das Glas der Gefäße doch dadurch allmählich angegriffen wird und der Titer der Lauge sich dabei ein wenig verändern wird. Wenn man Lackmus oder Phenolphtalein anwendet, so muß man, um irgend genauere Resultate zu erhalten, schon von vornherein die Lauge kohlensäurefrei machen und später im Gebrauche, namentlich auch in der Bürette selbst, fortwährend gegen Anziehung von Kohlensäure schützen, wie a. f. S. beschrieben.

Zu diesem Zwecke wird u. a. vorgeschlagen, man solle die Natron- oder Kalilauge mit Kalkmilch kochen, bis eine filtrierte Probe beim Eingießen in verdünnte Salzsäure keine Kohlensäureentwickelung mehr zeigt. Dieses Verfahren reicht aber nicht aus, um das Karbonat vollständig zu entfernen. Durch die von Küster vorgeschlagene Methode (Auflösen von Natrium in siedendem Alkohol, Vertreiben des Alkohols durch kohlensäurefreies Wasser und Verdünnen mit ebensolchem auf Normalstärke) wird man allerdings eher zum Ziele kommen, aber dieses umständliche und teure Verfahren wird in technischen Laboratorien kaum Eingang finden (näheres bei Treadwell, 2. Aufl., II, 388). Übrigens habe ich auch auf diesem Wege bei aller Vorsicht immer nur Laugen erzielt, die noch ganz merkliche Mengen von Kohlensäure zeigten[1]).

Die Herstellung einer kohlensäurefreien Lauge nützt übrigens gar nichts, wenn man nicht bei ihrem Gebrauche die Wiederaufnahme von

[1]) Neuerdings empfehlen Küster und Grüters (Zsch. anorg. Chem., **85**, 459) ebenfalls, für genaue Titrationen mit Phenolphtalein stets nur Barytwasser anzuwenden, da Natronlauge und Kalilauge wegen des variablen Gehaltes an Karbonat in unkontrollierbarer Weise Abweichungen ergeben.

Kohlensäure aus der Luft sorgfältig verhindert, also z. B. die Flüssigkeiten stets mit ausgekochtem, kohlensäurefreiem Wasser herstellt und verdünnt, möglichst bei Luftabschluß titriert und vor allem auch die Bürette und Standflasche gegen Aufnahme von Kohlensäure schützt. Die schon von Mohr angegebene und überall (bei Fresenius, Winkler, Treadwell u. s. w.) wiederholte Vorschrift für letzteres lautet dahin: man solle die Vorratsflasche mit einem dreifach durchbohrten Stopfen schließen; die eine Bohrung nimmt ein nach außen offenes Natronkalkrohr auf, die zweite ist mit der oberen Mündung der Bürette, die dritte mittels eines vom Boden der Flasche ausgehenden Heberrohres und eines T-Stückes mit dem unteren Teil der Bürette über dem Quetschhahn verbunden. Diese Einrichtung ist aber recht bedenklich, denn sie wird zwar die Kohlensäure abhalten, erschwert oder verhindert aber das infolge der Wasserverdunstung oder Kondensation im oberen Teile der Standflasche unbedingt nötige tägliche Umschütteln der letzteren. Ganz und gar trifft dies zu, wenn man die betreffenden Verbindungen, wie es für andere Fälle ja vorzuziehen ist, soweit wie irgend möglich aus Glasröhren und daher starr herstellt; nimmt man statt dessen lange Kautschukschläuche, so führen diese bei der dauernden Berührung mit der kaustischen Lauge zur Verunreinigung der letzteren, namentlich durch Vulkanisierungs-Schwefel. Man wird also besser die Vorratsflasche, ebenso wie die Bürette, mit einem Natronkalkrohr verschließen, aber beide nicht fest verbinden, sondern die Bürette nach Umschütteln der Flasche in gewöhnlicher Weise von oben her füllen; die hierbei eintretende, nur sekundenlange Berührung der Lauge mit Luft-Kohlensäure wird keinen merklichen Fehler, jedenfalls einen geringeren als die oben erwähnten einer festen Verbindung verursachen, die freilich bei Barytlösung kaum zu entbehren ist.

Manche (z. B. F. Glaser, Indikatoren, 1901, S. 28) behaupten, die gewöhnliche geringe Verunreinigung der Ätzlauge durch Kohlensäure und die weitere Aufnahme von solcher aus der Luft führe selbst bei Lackmus und Phenolphtalein zu keinen merklichen Fehlern und könne ungescheut vernachlässigt werden. Dem muß ich aber auf Grund von sehr zahlreichen Erfahrungen auf das entschiedenste widersprechen (vgl. V. Kongr. f. angew. Chem.[1]). So verbrauchte in einer Serie von Beobachtungen 25 ccm einer $^1/_5$ N.-Salzsäure, titriert mit einer aus Natrium hergestellten Ätznatron bereiteten $^1/_5$ N.-Lauge, bei Anwendung von Methylorange dreimal genau 25,00, bei Phenolphtalein (kalt titriert) in 6 Versuchen im Minimum 25,54, im Maximum 25,63, Durchschnitt 25,59,

[1]) In derselben Weise spricht sich Raschig aus (Zsch. angew. Chem. 1903, 820).

also 2,32 Proz. zu viel. In einer anderen Serie mit neuen Normalflüssigkeiten war der Koeffizient der Lauge bei Methylorange in 3 Versuchen 1,0006—1,0008, bei Phenolphtalein in 5 Versuchen 0,9799—0,9804, also bei letzterem auch wieder über 2 Proz. zu schwach, weil dabei nach Austreibung der Hälfte der Kohlensäure und Entstehung von $NaHCO_3$ schon der Farbenumschlag eintritt.

Nur bei gröberen Arbeiten mit Lackmus oder Phenolphtalein ist also die vollständige Abhaltung der Kohlensäure nicht nötig, und bei feineren wird sie durch Anwendung von Methylorange vollkommen unnötig gemacht. Man könnte sogar daran denken, bei diesem Indikator die Natronlauge durch eine normale Lösung von Natriumkarbonat zu ersetzen, die man einfach durch Auflösen einer abgewogenen Menge (53,05 g für 1 l $^1/_1$ Normallösung) bei 15° herstellt. Doch ist dies nicht zu empfehlen, weil das Natriumkarbonat (das übrigens aus dem Glase bei längerer Wirkung auch in der Kälte ein wenig Alkali aufnimmt) an den Bürettenspitzen, Flaschenhälsen u. dgl. herauswittert, was ohne fortwährende Aufmerksamkeit in dieser Beziehung zu schlimmen Irrtümern führen kann.

Will man doch statt Natronlauge sich der Kalilauge bedienen, so wird man natürlich ganz wie für Natron beschrieben verfahren, nur eine größere Menge von Kalihydrat auflösen, entsprechend dem höheren Atomgewicht des Kaliums und den meist vorhandenen größeren Verunreinigungen des käuflichen Kalihydrats.

Barytlösung wird meist nur von empirischer Stärke dargestellt. „Nach Stutzer[1]) verfährt man bei der Bereitung von Barytwasser wie folgt. 35 g Ätzbaryt und 5 g Chlorbaryum werden zu einem Liter gelöst. Beim Filtrieren des Barytwassers beobachte man, um dasselbe ganz klar zu erhalten, folgende Vorsichtsmaßregeln: Die zum Aufbewahren der Titerflüssigkeit dienende Flasche wird mit stark verdünnter Salzsäure ausgespült, auf den Boden der Flasche eine fingerdicke Schicht Petroleum gegossen, dann in den Hals ein Glastrichter gesetzt, dessen Rohr bis zur Petroleumschicht verlängert ist, in den Trichter ein an den Wänden dicht anliegendes glattes Filter gebracht, in welches nach dem Anfeuchten mit destilliertem Wasser ebenfalls etwas Petroleum gegossen wird. Die Flasche mit dem zu filtrierenden Barytwasser setzt man höher als die den Trichter tragende und bringt aus der ersteren mittels eines Hebers, an welchem man durch einen Schraubenhahn den Zufluß regulieren kann, das Barytwasser aufs Filter. Die filtrierte Flüssigkeit wird, ohne sie viel mit Luft in Berührung zu bringen, geschüttelt, indem man sie in starke rotierende Bewegung versetzt."

[1]) Privatmitteilung an Dr. Böckmann.

Der analytische Wert von Normallösungen von Alkalien ist für $^1/_1$—$^1/_2$—$^1/_5$—$^1/_{10}$ N.-Lauge ausgedrückt in Gramm pro ccm der Lauge:

	$^1/_1$	$^1/_2$	$^1/_5$	$^1/_{10}$
Salzsäure[1])	0,03646	0,01823	0,007292	0,003646
Salpetersäure[1])	0,06305	0,003152	0,01261	0,006305
Schwefelsäure[1])	0,04904	0,02452	0,00981	0,004904
Phosphorsäure[2])				
a) mit Methylorange	0,07100	0,03550	0,01420	0,00710
b) - Phenolphtalein	0,03550	0,01775	0,00710	0,00355
Oxalsäure[3])	0,06302	0,031501	0,012604	0,006302
Weinsäure[3])	0,07502	0,037501	0,015005	0,007502
Zitronensäure	0,069802	0,034901	0,01396	0,006980
Essigsäure[3])	0,06003	0,030015	0,012006	0,006003

Chamäleonlösung.

Hierunter versteht man eine Lösung von Kaliumpermanganat, welche stets zu Oxydationswirkungen gebraucht wird, wobei das $KMnO_4$ fünf Achtel seines Sauerstoffs abgibt, nach der Gleichung:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + O_5 + 3\,H_2O.$$

Eine $^1/_1$ normale Lösung wäre nach der S. 96 gegebenen Erklärung eine solche, die pro ccm 0,008 g Sauerstoff abgibt, und die man durch Auflösen von 31,64 g reinen Kaliumpermanganats zu einem Liter erhalten würde. Da jedoch wegen der geringen Löslichkeit dieses Salzes eine so starke Lösung nicht ohne Gefahr des Auskrystallisierens bei niedrigeren Temperaturen hergestellt werden kann, so verwendet man nie stärkere als $^1/_2$ normale Lösung, sehr häufig aber viel schwächere: $^1/_{10}$, $^1/_{20}$, $^1/_{50}$ oder sogar $^1/_{100}$ N.-Chamäleon. Dies ist auch im vorliegenden Falle ganz gut tunlich, da hierzu kein fremder Indikator nötig ist, d. h. kein besonders zugesetzter Farbstoff, der durch die Beendigung der Reaktion eine Änderung zeigt, wozu aber immer ein gewisser Überschuß der Titrierflüssigkeit gehört, weil die betreffenden Änderungen nur durch Massenwirkungen von Ionen zu stande kommen, die nie einen unendlich

[1]) Gegenüber allen Indikatoren.

[2]) Vgl. S. 78 u. S. 85. Die hier gegebenen Werte beziehen sich auf das Anhydrid, P_2O_5.

[3]) Mit Lackmus oder Phenolphtalein. Die Werte beziehen sich auf die krystallisierten Säuren, einschl. Krystallwasser bei Oxalsäure und Zitronensäure.

kleinen Betrag annehmen können. Beim Chamäleon aber ist das Ion MnO_4' selbst gefärbt, gleichgültig, ob das entsprechende positive Ion $H\cdot$ oder $K\cdot$ u. s. w. ist, und zwar ist diese Färbung eine sehr intensive. So lange das Ion MnO_4' durch die oben angeführte Reaktion zerstört und in andere farblose Ionen übergeführt wird, wird die Flüssigkeit natürlich farblos bleiben oder wird nur diejenige schwache Färbung annehmen, welche durch die Entstehung von Ionen aus den anderen an den Reaktionen statthabenden Substanzen verursacht wird, z. B. diejenige des dreiwertigen Eisenions aus dem zweiwertigen. Diese Färbungen sind aber in den Fällen, wo Chamäleon angewendet wird, in verdünnten Lösungen äußerst wenig intensiv und verschwinden ganz gegenüber derjenigen der MnO_4'-Ionen. Sobald also nur ein Tropfen einer $^1/_{100}$ N.-Chamäleonlösung auf 100 und mehr ccm Wasser im Überschuß ist, tritt die intensiv purpurne, in kleinen Mengen rosarote Färbung des Chamäleons auf und zeigt die Beendigung der Reaktion.

Bei Chamäleon wird man also stärkere Normallösungen hauptsächlich aus dem Grunde anwenden, weil in der Mehrzahl der Fälle sonst eine sehr unbequem große Menge der Lösung zur Titration verbraucht werden würde. Es gibt aber doch noch einen anderen Grund, weshalb man nur gezwungenerweise mit sehr schwachen Chamäleonlösungen arbeitet oder arbeiten sollte. Das Chamäleon wirkt nämlich auf die selbst in dem gewöhnlichen destillierten Wasser enthaltenen Verunreinigungen ein und verliert dadurch von seinem Oxydationswert. Es ist deshalb eine ganz bestimmte Regel, daß man eine frisch bereitete Chamäleonlösung nicht gleich in Gebrauch nimmt, vielmehr möglichst lange, mindestens 3 oder 4 Tage oder lieber 8—10 Tage wartet, ehe man ihren Titer stellt, bis die oxydierbaren Substanzen des Wassers ihre Wirkung erschöpft haben. Nun ist aber die Titerstellung einer sehr verdünnten Chamäleonlösung aus dem einfachen Grunde keine sehr genaue, weil dabei von der zur Urprüfung verwendeten Substanz ein zu geringes Gewicht bezw. Volumen verwendet werden kann, und weil daher die unvermeidlichen Fehler zu stark ins Gewicht fallen. Der naheliegende Kunstgriff, erst eine konzentriertere Lösung darzustellen, deren Titer genau zu bestimmen und dann durch Zusatz von Wasser eine schwächere Lösung herzustellen, führt gerade wegen der Wirkung des Chamäleons auf dieses Verdünnungswasser wieder zu Ungenauigkeiten, deren Betrag nicht gut vollständig ermittelt und in Rechnung gezogen werden kann. Man kann sich ja dadurch helfen, daß man dem zu verwendenden Wasser schon vorher ein wenig Chamäleon zusetzt und es damit 8 bis 14 Tage stehen läßt; wenn es dann in größerer Masse nur einen eben sichtbaren rosenroten Schein besitzt, so wird man es zur Verdünnung von stärkeren Chamäleonlösungen ohne merklichen Fehler benutzen

können. Ebenso wird kein merklicher Fehler entstehen, wenn man eine mit gewöhnlichem destillierten Wasser verdünnte Chamäleonlösung sofort nach ihrer Herstellung benutzt. Aber gerade dies führt ja wieder auf die Regel: so verdünnte Chamäleonlösungen nicht im Vorrat zu behalten, sondern nur stärkere Lösungen (höchstens $^1/_{10}$ normal) anzufertigen und genau zu titrieren, und aus diesen nach Bedarf $^1/_{20}$, $^1/_{50}$ oder $^1/_{100}$ Lösung für sofortige Verwendung herzustellen.

So lange man obige Umstände nicht genügend erkannt und gewürdigt hatte, galt die Chamäleonlösung für sehr unbeständig und einer oftmaligen Nachprüfung bedürftig — ganz abgesehen von der weit hinter der Gegenwart zurückliegenden Zeit, wo man dazu nicht das damals kaum zugängliche krystallisierte reine Kaliumpermanganat, sondern rohe, manganathaltige und Braunstein ausscheidende Lösungen verwendete. Heut ist dies eben anders, und wenn die Chamäleonlösung vor Verdunstung, Staub etc. geschützt wird, so liegt kein Grund vor, warum sie nicht haltbar sein sollte. Immerhin ist eine Nachprüfung nach längeren Zeiträumen hier wie bei jeder Normallösung der Sicherheit wegen durchaus erforderlich, da man doch nie genau wissen kann, ob nicht durch Anhäufung einer nicht sichtbaren Quelle kleiner Fehler schließlich ein Fehler von merklichem Betrage herauskommt[1]). Unter dieser Bedingung liegt kein Grund vor, warum man, wie das früher vorgeschrieben wurde, das Chamäleon auf einen beliebigen, empirisch gefundenen Titer stellen soll, der die jedesmalige Anwendung eines Umrechnungskoeffizienten erfordert, vielmehr kann man hier, genau wie bei Normalsäure, Jodlösung u. dgl. Normallösungen nach atomistischen Verhältnissen herstellen oder aber, wo sie nur für eine einzige Art von Bestimmungen dienen sollen, z. B. für Eisenbestimmung in der Art, daß pro ccm 0,010 g Eisen oder eine beliebige andere Menge angezeigt wird.

Chamäleonlösungen werden selbstverständlich durch Berührung mit organischen Substanzen verändert; dies zeigt sich schon äußerlich durch Ausscheidung von braunem Mangandioxyd. Man darf sie deshalb nicht durch Papier filtrieren und muß sie von jeder Art von Staub rein halten.

---

[1]) Oddy und Cohen (Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, 17) wollen bemerkt haben, daß Lösungen von Chamäleon, gleichviel ob dem Lichte ausgesetzt oder nicht, in 4 Monaten 2—3 Proz. an Oxydationswert verlieren. Ihre Beobachtungen sind jedoch wenig zahlreich und kaum genau genug angestellt worden, und es wurde ihnen in der Sitzung selbst widersprochen. Treadwell (Quant. Anal. 2. Aufl. S. 423) fand, daß eine gut geschützte Chamäleonlösung nach acht Monaten nur 0,17 % an Wirkungswert verloren hatte; er empfiehlt für feinere Bestimmungen eine Nachprüfung alle 2 oder 3 Monate. Ich selbst habe nach 3 Monaten eine Wirkungsverminderung um 0,2 % konstatiert und schließe mich deshalb der Empfehlung Treadwells durchaus an.

Zur Aufbewahrung dürfen nur Flaschen mit dicht schließenden Glasstopfen ohne Einfettung dienen. Besser werden sie auch nicht dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt. Zum Titrieren damit sind Quetschhahnbüretten wegen des Kautschuks nicht brauchbar. Früher titrierte man mit Gay-Lussacschen oder anderen Gießbüretten, heute ganz allgemein mit Glashahnbüretten, natürlich besser ohne Einfettung des Hahnes. (Nach eigenen Versuchen ist schwaches Einfetten mit Vaselin unbedenklich.)

Chamäleonlösungen setzen mit der Zeit oft ein wenig Mangandioxyd ab, das man natürlich nicht durch Umschütteln in der Flüssigkeit verteilen darf, da sonst ganz unrichtige Resultate herauskommen würden. Da nun aber ein tägliches Umschütteln der Vorratsflasche doch notwendig ist, um das Abdunsten von Wasser und die Kondensation an der oberen, leeren Innenfläche des Glases zu verhüten, so muß man, sowie man einen solchen Absatz bemerkt hat, den Inhalt der Flasche nach längerer Ruhe (mindestens 24 Stunden) vorsichtig in ein anderes Gefäß umgießen, unter Zurücklassung des letzten, durch Schlamm verunreinigten Teiles. Natürlich muß man dann den Titer frisch einstellen. Für genaue Bestimmungen wird man aber besser immer nur solche Chamäleonlösungen verwenden, die noch gar kein Mangandioxyd abgesetzt haben.

Die Ablesung geschieht bei den konzentrierteren Lösungen, ihrer dunklen Farbe wegen, an der oberen Grenze des Flüssigkeitsspiegels; bei verdünnten Lösungen kann man, wie gewöhnlich, an der unteren Grenze des Meniskus ablesen. Die für Chamäleonlösungen bestimmten Doppelkugelschwimmer (S. 58) zeigen meist Übelstände, weshalb man weit besser mit Ablesungsblenden (S. 59) arbeitet, die den Gebrauch von Schwimmern ganz entbehrlich machen.

In den meisten Fällen muß man das Chamäleon in saurer Lösung anwenden, wozu ein Zusatz von freier Schwefelsäure gemacht wird. Salzsäure hat den großen Nachteil, daß sie auf Kaliumpermanganat auch in sehr verdünnten Lösungen unter Entbindung von freiem Chlor einwirkt. Deshalb sind chloridhaltige Lösungen nicht ohne weiteres mit Chamäleon zu titrieren. Dies gelingt jedoch mit aller Genauigkeit, wenn man (nach Kessler, später von Zimmermann wieder aufgenommen) der Flüssigkeit eine ziemlich bedeutende Menge von Manganosulfat zusetzt, etwa 20 ccm einer 200 g krystallisiertes Salz im Liter enthaltenden Lösung[1]). Auch so wird man beim Titrieren mit Chamäleon die Gegen-

[1]) Vgl. zur Erklärung dieser Tatsache Jul. Wagner, Maßanal. Studien, S. 77, sowie Gooch und Peters, Zsch. anorg. Chem. **21**, 185 und Skrabal, Zsch. anal. Chem. **42**, 359.

wart von Chloriden möglichst vermeiden oder beschränken, schon deshalb, weil die starke Eigenfarbe des Eisenchlorids die deutliche Erkennung der ersten Rötung erschwert.

Reine, verdünnte Salpetersäure hat ebensowenig Wirkung auf die Übermangansäure wie Schwefelsäure, aber die niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs wirken auf Chamäleon reduzierend (und werden gerade auf diesem Wege am besten bestimmt).

Die Herstellung einer Normalchamäleonlösung kann nicht ohne weiteres durch Auflösen einer abgewogenen Menge von Kaliumpermanganat auf ein bestimmtes Volum geschehen, teils wegen jener Einwirkung auf das destillierte Wasser, teils weil das „chemisch reine" Präparat des Handels doch meist ein wenig Kaliumsulfat, Chlorid, Nitrat oder andere Verunreinigungen enthält und nicht als absolut 100 proz. $KMnO_4$ angesehen werden darf, wenn dies auch neuerdings von Gardner, North u. Naylor behauptet wird (Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, 731). Man wägt also etwas mehr als die berechnete Menge des Salzes ab, für $^1/_2$ N.-Lösung etwa 16 g, für $^1/_{10}$ N.-Lösung 3,2 g u. s. w., löst bei 15° zu einem Liter auf, läßt etwa eine Woche stehen und schreitet dann zur Urprüfung. Es empfiehlt sich übrigens, die Lösung nicht direkt in der Literflasche vorzunehmen, da die dunkle Farbe der Lösung es leicht übersehen läßt, ob noch ungelöste Krystallnadeln vorhanden sind. Man löst also besser die abgewogene Menge der Substanz in einem Becherglase in warmem Wasser auf, gießt in den Literkolben und bringt etwa ungelöst im Becherglase Zurückgebliebenes durch mehr Wasser in Lösung.

Für die Urprüfung der Chamäleonlösung gibt es eine große Anzahl von verschiedenen Methoden, von denen hier nur eine beschränkte Zahl angeführt und eine noch geringere genauer beschrieben werden.

Entschieden am sichersten ist die erste der beschriebenen Methoden, die Oxalsäure-Methode, aber nur in der Form, daß man dabei auf reine Soda als Ursubstanz zurückgeht. Man kann aber mittels dieser den Wirkungswert eines beliebigen Eisendrahtes ableiten und dann diesen zu weiteren Titerstellungen benutzen, wie wir sehen werden. Auch das Natriumoxalat dürfte nach Sörensens Untersuchungen hier zu empfehlen sein.

1. ***Oxalsäuremethode*** (von Hempel vorgeschlagen). Diese beruht auf der Oxydation der Oxalsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure durch Kaliumpermanganat zu Kohlendioxyd und Wasser:

$$5\,H_2C_2O_4 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = 10\,CO_2 + 8\,H_2O + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4.$$

Dies tritt in der Kälte langsam, bei 40—50° rasch ein. Auch dann entfärbt sich das zutropfende Chamäleon anfangs nicht sofort; ist aber einmal eine Wirkung eingetreten, so schreitet diese, durch Kontakt-

wirkung des Mangansalzes, rasch fort, die einfallenden Tropfen werden sofort entfärbt und der schließliche Übergang aus farblos in rosa ist ein ganz scharfer und plötzlicher.

Nach obiger Gleichung verbrauchen $5 \times 90{,}03 = 450{,}15$ T. wasserfreier Oxalsäure 80 T. Sauerstoff; mithin entspricht 1 T. wasserfreier Oxalsäure 0,17772 T. Sauerstoff. Man übersehe nicht, daß hier von wasserfreier Oxalsäure die Rede ist, während Normallösungen der Oxalsäure mit der krystallisierten Säure $H_2C_2O_4 . 2H_2O$ vom Molekulargewicht 126,05, Äquivalent 63,025 angestellt werden. Eine solche Normallösung, auch wenn man sie nach Riegler (Zsch. analyt. Chem. **35**, 522) durch Zusatz von Schwefelsäure bei Lichtabschluß haltbarer gemacht hat, direkt zur Titerstellung von Chamäleon zu verwenden, muß schon darum verworfen werden, weil obiges Verfahren doch keine unbegrenzte Haltbarkeit der Lösung sicher stellt, aber auch darum, weil man keine Garantie für die Reinheit und Trockenheit der Oxalsäure selbst hat.

Um einigermaßen brauchbare Resultate zu erzielen, darf man nicht die käufliche reine, sondern nur eine nach dem ziemlich umständlichen, S. 106 geschilderten Verfahren gereinigte und völlig wasserfreie Oxalsäure anwenden. Das letzte Trocknen muß im Wägeröhrchen selbst 6 bis 8 Stunden bei 60—80° vorgenommen und die Abwägung im dicht verschlossenen Röhrchen vorgenommen werden. Man löst dann in etwa 20 ccm Wasser auf und säuert stark mit Schwefelsäure an.

Aber selbst in dieser Form kann man sich nicht darauf verlassen, daß man durchaus sichere Resultate erzielt. Dies ist dagegen, wie ich gezeigt habe (V. Kongr. f. angew. Ch.) der Fall, wenn man darauf verzichtet, die Oxalsäure im abgewogenen Zustande direkt als Ursubstanz zu verwenden, wobei man über deren Wassergehalt nie ganz sicher sein kann, sondern wenn man aus reiner (völlig aschenfreier) Oxalsäure eine Lösung bereitet, die man dann auf acidimetrischem Wege untersucht. Man geht also dann von der Soda als Ursubstanz aus, die sich völlig einwurfsfrei in reinem und trockenem Zustande herstellen läßt (vgl. S. 99). Hiermit wird mittels Methylorange eine Salzsäure, am besten ca. $^1/_5$ N., und mit dieser eine ca. $^1/_5$ N.-Barytlösung hergestellt (S. 115), und mit der letzteren wird dann endlich die Oxalsäurelösung titriert, wobei man Phenolphtalein anwenden muß, eventl. mit Rücktitrieren durch die $^1/_5$ N.-Salzsäure. Wenn man mit justierten Büretten und Pipetten und unter Berücksichtigung der Temperatur und mit allen anderen bekannten und in diesem Buche beschriebenen Vorsichtsmaßregeln arbeitet, wird man auf diesem Wege den Gehalt der Lösung an wirklicher Oxalsäure auf $\pm\ ^1/_{3000}$ sicher finden. Man stellt nun, unter Anwendung derselben 50 ccm-Pipette, die man zur Abmessung der Oxalsäure behufs ihrer acidimetrischen Untersuchung gebraucht hat, nach

Zusatz von 5 ccm Schwefelsäure und 200 ccm Wasser von ca. 70° den Wirkungswert der Kaliumpermanganatlösung fest, indem man berücksichtigt, daß 1 ccm wirkliche $^1/_5$ N.-Ätzlauge immer 0,012605 g $H_2C_2O_4$, $2\,H_2O$ oder 0,01118 g Fe oder 0,0016 g aktivem O entspricht.

Am besten benutzt man nun sofort die soeben auf die Oxalsäure eingestellte Chamäleonlösung, um den Wirkungswert eines größeren Vorrates von Blumendraht nach der jetzt folgenden Methode No. 2 zu untersuchen. Die künftigen Titerstellungen des Chamäleons werden dann bequemer mit diesem Drahte, als durch Oxalsäure ausgeführt, da man sich auf die Haltbarkeit der Lösung, die man ja in diesem Falle nicht einmal durch Schwefelsäure verstärken darf (weil dies die Urprüfung mit Soda ausschließt), nicht verlassen kann.

Statt der Oxalsäure hat Kraut (Liebigs Ann. 126, 629) das S. 107 beschriebene Kaliumtetraoxalat als ein rein darstellbares und an der Luft unveränderliches Salz zur Titerstellung des Chamäleons empfohlen. Ulbricht und Meißl, Meineke u. a. empfehlen dieses Salz ebenfalls, aber wir haben schon S. 108 gesehen, daß dessen Zusammensetzung, sei es bei gewöhnlicher, sei es bei höherer Temperatur getrocknet, viel zu unsicher ist. Man sollte also dieses Salz nur nach einer auf Soda → Salzsäure → Barytlösung fußenden Feststellung des Wirkungswertes anwenden[1]).

Rüst (Zsch. anal. Ch. **41**, 606) zieht Manganoxalat vor, das man durch Fällung erhalten und zwischen Fließ-Papier abtrocknen soll, wo es dann genau der Formel mit 2 Mol. Krystallwasser entsprechen soll. Darauf wird man sich doch kaum verlassen können!

Sörensen (vgl. S. 101) empfiehlt das nach seinen Angaben von Kahlbaum hergestellte chemisch reine Natriumoxalat, das man für genaue Bestimmungen noch einige Stunden im Trockenschranke bei 100° lassen und im Exsikkator über Chlorcalcium abkühlen lassen soll. (Ich habe dies recht gut gefunden.) Es wird in einem Kolben in Wasser gelöst und in schwefelsaurer Lösung titriert. 10 ccm einer $^1/_{10}$ N.-Kaliumpermanganatlösung entsprechen 65,05 mg Natriumoxalat, oder 0,1 g dieses Salzes 14,91 ccm einer $^1/_{10}$ N.-Chamäleonlösung.

2. ***Eisenmethode.*** Als Grundlage für diese dient der feinste, weiche Blumendraht, den man jedesmal vor dem Abwägen durch Schmirgelpapier und dann durch Schreibpapier zieht. Natürlich ist dies nicht reines Eisen, sondern kann 0,3 % oder noch mehr fremde Substanzen enthalten. Dies bedeutet aber, wie Treadwell gezeigt hat, nicht etwa, daß der Wirkungswert des Drahtes gleich demjenigen des in ihm ent-

[1]) Vergl. auch Reinhardt (Mittl. an Meineke, Zsch. f öffentl. Ch. IV, 1898, Heft 13).

haltenen wirklichen Eisens ist, vielmehr kann infolge des Gehaltes an C, Si, P u. s. w. der Wirkungswert sogar über 100 % steigen und muß, um (möglicherweise ziemlich grobe) Irrtümer zu vermeiden, wie unten beschrieben, festgestellt werden.

Man verfährt damit, wie folgt. Um z. B. eine $^1/_2$ Normallösung zu kontrollieren, wägt man am besten ein Stück Draht von etwa 1,25 g, für $^1/_{10}$ Normallösung eine Menge von etwa 0,25 g ab, die auf 0,0001 genau ausgewogen werden muß. Man streckt dieses Stück Draht aus, bemerkt etwa an der Tischkante seine Länge und schneidet dann eine größere Zahl Stücke von gleicher Länge ab, die man, da man ihr annäherndes Gewicht kennt, sehr schnell auswägen kann und bei denen man von vornherein sicher ist, den größten Teil einer 50 ccm-Bürette zu verbrauchen, aber auch nicht über 50 ccm.

Fig. 39.

Fig. 38.

Der wie oben abgewogene Draht wird nun in heißer, verdünnter Schwefelsäure bei Luftabschluß aufgelöst. Dies kann in einer Kochflasche mit Bunsenventil (Fig. 38) oder einem ähnlichen Apparate geschehen, oder auch in der Art, daß der Kolben mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen Rohre versehen ist, dessen abwärts gebogener Schenkel in ein Becherglas mit verdünnter Natriumbikarbonatlösung taucht. Wenn man nach geschehener Auflösung die Flamme entfernt, so steigt die Lösung in den Kolben zurück, kühlt seinen Inhalt ab und die sich entwickelnde Kohlensäure hält die Luft ab (Jahoda, Zsch. angew. Ch. 1889, 87). Viel zweckmäßiger ist nach meiner Erfahrung der von Contat (Ch.-Ztg. 1898, 298) erfundene, von Göckel (Zsch. angew. Ch. 1899, 620) verbesserte, in Fig. 39 gezeigte Aufsatz, in den man zuerst nur so viel Wasser oder Natriumbikarbonatlösung füllt, daß der längere Schenkel des Heberröhrchens eben eintaucht, was während des Kochens verbleibt. Beim Einstellen des Kochens füllt man gesättigte Natriumbikarbonatlösung nach, die nun so lange in den Kolben eintritt, bis der Druck des Kohlendioxyds der äußeren Luft das Gleichgewicht hält; die im Aufsatz verbleibende Lösung schützt den Kolbeninhalt vor der Luft.

(Der Aufsatz wird hergestellt von Alt, Eberhard & Jaeger in Ilmenau oder Dr. Sauer und Dr. Göckel in Berlin.)

Treadwell hat gezeigt, daß es durchaus nicht gleichgiltig ist, in welcher Weise die Auflösung des Eisens vorgenommen wird, da die ebenfalls reduzierenden Beimischungen desselben sich unter verschiedenen Umständen verschieden verhalten. So zeigte z. B. ein und derselbe Eisendraht, verglichen mit elektrolytischem Eisen, folgende Wirkungswerte: A. ca. $^1/_2$ g aufgelöst in einem 150 ccm Kolben, mit Bunsenventil in 50 ccm Wasser + 5 ccm konzentr. Schwefelsäure, durch Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei der Kolben schief liegt, damit nicht beim Spritzen Flüssigkeit an den Kautschukstopfen gelangt, gab einen Wirkungswert von 100,2 %. (Diese Methode wird von Treadwell für die beste gehalten.) B. Dasselbe Eisen, aufgelöst in einem Literkolben in 500 ccm Wasser + 50 ccm konzentr. Schwefelsäure im Wasserbade: Wirkungswert 100,5 %. Die Methode B ist nicht zu empfehlen. Meine eigenen zahlreichen Versuche haben dies durchaus bestätigt, mit dem Zusatze, daß ein Schiefstellen auch des kleinen Kolbens nicht nötig ist, und daß das Kochen auf Drahtnetz, Aluminiumblech u. dgl. dem Erhitzen auf dem Wasserbade weitaus vorzuziehen ist. Ich verwende also immer nur ca. 55 ccm verd. Schwefelsäure (1:10) auf $^1/_2$ g Eisen in einem mit Contatschem Aufsatz versehenen Kolben von 150 bis 200 ccm Inhalt und koche bis zur vollständigen Auflösung.

Skrabal (Zsch. anal. Ch. **42**, 359) hat die Titerstellung des Chamäleons durch Eisen eingehend untersucht. Er verwirft die von Treadwell eingeschlagene Methode, wobei ihm ein Eisendraht von nur 99,38 % wirklichem Eisen (neben 0,03 P, 0,31 Mn, 0,185 Cu, 0,023 S, 0,09 C) einen scheinbaren Wirkungswert von 100,03 bis 100,21 % zeigte, weil das im Eisen enthaltene Karbid auch durch Kochen mit Chamäleon nicht zerstört werde, wohl aber, indem es als „Acceptor" bei der Oxydation von Ferrosulfat durch $KMnO_4$ dient, durch längere Digestion in der Wärme. Er verwendet zur Titerstellung (neben „chemisch reinem" Eisen, u. s. w.) Eisendraht von bestimmter Zusammensetzung (d. i. Wirkungswert) in folgender Weise: Man löst ihn in Schwefelsäure, fügt zur warmen Lösung ca. 15 ccm $^1/_{10}$ N.-Chamäleon, läßt über Nacht an einem warmen Orte stehen, um die Karbide vollständig zu oxydieren, setzt konzentr. Salzsäure zu, erhitzt zum Kochen und reduziert mit Zink, worauf man die Lösung mit Chamäleon austitriert. [Diese Vorschrift ist gewiß gut, aber wenn man, wie oben beschrieben, bei der Titerstellung sowie beim späteren Gebrauche des Chamäleons stets in gleicher Weise mit Bezug auf Verdünnung und Kochen u. s. w. verfährt, so wird man auch ohne die eben erwähnte Komplikation gleichförmige und daher faktisch richtige Resultate erhalten.]

Die erkaltete Lösung des Eisens wird mit Chamäleon versetzt, bis eine schwach rosenrote Färbung eintritt und $^1/_2$ Minute bestehen bleibt. Ausbleichen nach längerer Zeit gilt nicht. Indem man mit den verbrauchten ccm Chamäleon in die Zahl dividiert, welche das abgewogene Eisen von einer richtigen Normallösung gebraucht hätte, erfährt man den Koeffizienten, mit dem man die Ablesungen jedesmal multiplizieren muß; besser aber bringt man die Lösung durch entsprechende Verdünnung auf die richtige Stärke. Gesetzt, man hätte 40,00 ccm richtige Normallösung brauchen sollen, man habe aber 39,00 ccm gebraucht, so ist der Koeffizient $= \frac{40{,}00}{39{,}00} = 1{,}0256$; wenn man also zu je 1000 ccm der Lösung 25,6 ccm Wasser fügt, so hat man sie in eine wirkliche Normallösung verwandelt. (Genau in derselben Weise verfährt man natürlich bei jeder Titerstellung.)

Um die Unsicherheit in Bezug auf die Beschaffenheit des Eisendrahts zu vermeiden, schlug Classen vor, Eisen in einer Platinschale aus einer ammoniumoxalathaltigen Lösung von Mohrschem Salz elektrolytisch zu reduzieren, das an der Schale fest haftende Eisen erst mit Wasser, dann mit Alkohol zu waschen, bei 80—100° zu trocknen, zu wägen, in Schwefelsäure zu lösen und in der Schale selbst mit Chamäleon zu titrieren. Aber selbst angenommen, daß das Eisen durch die Elektrolyse chemisch rein ausgeschieden wird, so gibt obiges Verfahren doch kaum die Garantie, daß nicht durch Oxydation während des Trocknens und der Auflösung noch größere Fehler als durch die Auflösung von Eisendraht im Ventilkolben, unter Annahme eines Gehaltes an 99,8 Proz., begangen werden.

Einwurfsfrei ist in dieser Beziehung die Methode von Treadwell[1]), die leider an dem Übelstande leidet, recht umständlich zu sein und (wie auch diejenige von Classen) einen in technischen Laboratorien nicht oft anzutreffenden Apparat zu verlangen.

Skrabal (Zsch. anal. Ch. **42**, 359) fand in dem nach Classen hergestellten Elektrolyt-Eisen 0,10—1,47% Verunreinigungen, darunter auch Wasserstoff. Er gibt eine neue Vorschrift zur Darstellung von reinem Elektrolyt-Eisen, aber wer steht dafür, daß auch dieses wirklich „chemisch reines" Eisen ist? Classen (ebend. **42**, 516) wirft umgekehrt Skrabal vor, daß man nach dessen Methode nicht reines Eisen erhalte. Vgl. auch Thiele und Deckert (Zsch. angew. Ch. 1901, 1233).

Ledebur (Stahl u. Eisen 1902, S. 1242) sagt, daß er nie einen Wirkungswert des Eisens von mehr als 100 Proz. gefunden habe und daß man unbedenklich nach dem wirklichen Eisengehalt des Drahtes

[1]) Quant. Anal. 2. Aufl. S. 69.

gehen könne. Dieser ist aber eben recht schwierig genau auf 0,1% zu bestimmen, und die Karbide u. s. w. spielen denn doch notorisch auch eine reduzierende Rolle.

Nach meinen eigenen Versuchen (V. Int. Kongr. f. angew. Ch.) kann man sich nicht darauf verlassen, daß das Elektrolyteisen einen Wirkungswert von 100 Proz. reinem Eisen hat, man kann vielmehr dabei doch Irrtümer von einigen Zehntel Prozenten begehen. Weitaus besser wird daher der Wirkungswert eines beliebigen Vorrates von Blumendraht durch eine Chamäleonlösung ermittelt, die man zuerst mit auf reine Soda gestellter Oxalsäure untersucht hat, wie S. 121 beschrieben.

3. ***Eisenammoniumsulfat-Methode.*** Das Doppelsalz $FeSO_4(NH_4)_2SO_4$, $6H_2O$, oft auch Mohrsches Salz genannt, hält sich besser als Eisenvitriol ohne Oxydation und wurde deshalb von Mohr zur Titerstellung von Chamäleon empfohlen. Man umgeht dabei die Auflösung des Eisens nach der vorigen Methode und soll angeblich damit besser fahren, da die Unsicherheit wegen des wechselnden Kohlenstoffgehaltes im Eisendraht wegfällt. Aber dafür tauscht man nur eine noch größere Unsicherheit in Bezug auf Wassergehalt und sonstige Verunreinigungen ein[1]). Auf gekauftes Salz kann man sich doch in dieser Beziehung schon garnicht verlassen; die eigene Darstellung eines absolut reinen Salzes vom absolut richtigen Wassergehalte ist auch nicht ganz einfach. Wem es auf Unsicherheiten von einigen Zehntel Prozent nicht ankommt, der mag mit diesem Salze Titer stellen; für genaue Arbeiten ist es nicht zu empfehlen. Der Wirkungswert dieses Salzes ist 14,29 Proz. von dem des Eisens, also fast ganz genau ein Siebentel.

Die Unsicherheit des Titers bei diesem Salze ist oft bemerkt worden, weshalb Graeger und dann Biltz dafür Ferronatriumsulfat, Na_2SO_4, $FeSO_4$, $4H_2O$, empfohlen haben, das sich aber kaum eingeführt hat.

Auch Meineke (1898 a. a. O.) erklärt das Mohrsche Salz für ganz unzuverlässig und empfiehlt vielmehr den Eisenalaun, den man mit Zinnchlorür unter schließlichem Zusatz von Quecksilberchlorid reduzieren und dann nach Reinhardt (Stahl und Eisen 1884, 704, Chem.-Ztg. 1889, 323) mit Chamäleon titrieren soll. Aber man soll zur Sicherheit den Eisengehalt des „chemisch reinen" Eisenalauns durch Fällung mit Ammoniak feststellen. Wdowiszewski (Stahl und Eisen **21**, 816) stellt „chemisch reines Eisenoxyd" her, das, mit Zinnchlorür reduziert, zur Einstellung von Chamäleonlösung dient. Gintl (Zsch. angew. Ch. 1902, 431) zieht allen anderen Reduktionsmethoden die Erhitzung mit einer mit Wasserstoff beladenen Palladiumdrahtspirale vor.

---

[1]) Vgl. Treadwell a. a. O., S. 69.

4. ***Jodometrische Methode*** von Volhard (Liebigs Ann. **198**, 333). Wenn man zu einer mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Jodkalium eine Lösung von Kaliumpermanganat fügt, so wird eine dem aktiven Sauerstoff äquivalente Menge Jod frei, welche im Überschusse von Jodkalium aufgelöst bleibt, und deren Menge durch Zusatz von überschüssigem Natriumthiosulfat und Rücktitrieren mit Jodlösung ermittelt wird: $KMnO_4 + 5KJ + 8HCl = 5J + 6KCl + MnCl_2 + 4H_2O$. Dieses theoretisch ganz richtige Verfahren hat den Nachteil, daß man dazu zwei andere Normallösungen braucht, auf deren Genauigkeit alles ankommt; bei der unvermeidlichen Summierung der kleinen Fehler wird der Gesamtfehler doch leicht einige Zehntel Prozent erreichen.

Volhard gibt eine Reihe von Beleganalysen, wobei durch seine Methode ganz ähnliche (immerhin doch bis zu 0,3 Proz. abweichende!) Resultate wie mit Natriumoxalat, Eisenammoniakalaun und Eisendraht erhalten wurden. Da wir aber heut wissen, daß die oben genannten „Ursubstanzen" um einige Bruchteile eines Prozentes von der Theorie abweichende Resultate geben können, so ist obiges kein Beweis für die Genauigkeit der jodometrischen Titerstellung des Chamäleons.

5. ***Titrierung mit Wasserstoffsuperoxyd.*** Morse und Chambers (Amer. Chem. Journ. **18**, 236; Zsch. anal. Ch. **37**, 183) lassen zu einer abgemessenen Menge von titrierter Schwefelsäure neutrales Wasserstoffsuperoxyd und setzen dann aus einer Bürette Chamäleonlösung zu, bis nur noch ein geringer Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd bleibt, worauf sie die nicht verbrauchte Säure zurück titrieren. Der Vorgang ist:

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5O_2 + 8H_2O.$$

6. ***Gasvolumetrische Wasserstoffsuperoxyd- oder Nitrometer-Methode.*** (Lunge, Chem. Ind. 1885, 168; Berl. Ber. **18**, 1072; Zsch. angew. Ch. 1890, 10.) Diese Methode wird bisher noch nicht so oft, als sie es verdiente, zur Urprüfung von Chamäleonlösungen angewendet, teils weil nicht jedes Laboratorium den erforderlichen (allerdings ja für eine Menge anderer Zwecke brauchbaren) Apparat besitzt, teils weil sie sich auf einer von der gewöhnlichen Anwendung des Chamäleons entfernten Bahn bewegt. Sie hat aber so große Vorzüge vor allen anderen Titerstellungsmethoden für Chamäleon, daß sie entschieden viel mehr Verbreitung gewinnen sollte[1]). Man braucht dazu, was allerdings mehr interessant als praktisch wichtig ist, weder Wage noch Gewichte; von großer Wichtigkeit ist es aber, daß man hier nicht, wie bei allen übrigen

[1]) Von dem Verfasser ganz unabhängige Beobachter haben damit ganz ausgezeichnete Resultate erhalten, wie H. v. Jüptner, Österr. Zsch. f. Berg- u. Hüttenwesen **44**, 371; Vanino, Zsch. angew. Ch. 1890, 80; Treadwell, Lehrbuch II, 546.

Methoden, einer Urprüfungssubstanz von unzweifelhafter Reinheit bedarf, welche Forderung eben gerade auf die größten Schwierigkeiten stößt, und daß man ferner keinerlei Umwege mit ihren sich summierenden kleinen Fehlern einschlägt, sondern vielmehr den aktiven Sauerstoff direkt zur Messung bringt, und zwar verdoppelt durch ein gleiches Volum Sauerstoff aus dem Wasserstoffsuperoxyd, was den Messungsfehler halbiert. Da man über 100 ccm Gas mißt und über Quecksilber die Messungen mit aller Leichtigkeit auf $^1/_{40}$ ccm, unter Anwendung spezieller Hilfsmittel (Ablesefernrohr etc.) sogar auf $^1/_{100}$ ccm vorgenommen werden können, so ist (selbstverständlich unter Annahme eines genau justierten Nitrometers) der Ablesungsfehler $^1/_{4000}$ bis $^1/_{10000}$ — eine bei Büretten etc. nie erreichbare Genauigkeit. Allerdings setzt dies auch die Anwendung eines richtigen Thermometers und Barometers oder aber diejenige eines justierten „Gasvolumeters“ mit genau richtig eingestelltem Reduktionsrohr voraus, die eben zu dieser Methode gehören. Freilich wird bei der Titerstellung von schwachen Chamäleonlösungen jener Grad von Genauigkeit nicht erreicht werden können, weil man im Nitrometer nur eine begrenzte Menge von Flüssigkeit behandeln kann; aber durch ähnliche Übelstände wird auch bei allen anderen Methoden die Titerstellung sehr schwacher Chamäleonlösungen relativ immer weniger genau als die stärkerer Lösungen ausfallen (S. 117).

Die Methode beruht darauf, daß eine stark mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Kaliumpermanganat mit Wasserstoffsuperoxyd augenblicklich in der Art reagiert, daß von demjenigen der beiden Reagentien, welches nicht im Überschuß ist, sämtlicher aktiver Sauerstoff abgegeben wird, zusammen mit dem genau gleichen Volum Sauerstoff aus dem im Überschusse befindlichen Reagens, also

$$2\,K\,Mn\,O_4 + 3\,H_2\,SO_4 + 5\,H_2\,O_2 = K_2\,SO_4 + 2\,Mn\,SO_4 + 8\,H_2\,O + 10\,O.$$

Man kann demnach den aktiven Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds durch Zusammenbringen mit einer unbekannten, wenn nur überschüssigen, Menge von Permanganat und, worauf es uns hier ankommt, ebensogut den aktiven Sauerstoff des Permanganats durch Zusammenbringen mit einem Überschusse von Wasserstoffsuperoxyd bestimmen, indem man den entwickelten Sauerstoff mißt, auf 0° und 760 mm reduziert und durch 2 dividiert. Die Reaktion ist vollkommen glatt und genau; da die Flüssigkeiten schon vorher mit Luft gesättigt waren, so wird von ihnen kein Sauerstoff zurückgehalten und sind nur gewisse einfache Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, nämlich großer Überschuß an Schwefelsäure, nicht zu großer Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd, schnelles Einstellen nach erfolgter Mischung und die bei allen gasvolumetrischen Methoden zu beobachtenden Regeln in Bezug auf Gleich-

mäßigkeit der Temperatur u. s. w. Die letztere ist um so leichter zu erreichen, als die Reaktion keine merkliche Temperaturerhöhung herbeiführt.

Man kann zu diesem Zwecke jeden überhaupt für gasvolumetrische Zwecke dienlichen Apparat anwenden; doch kann man volle Genauigkeit nur beim Arbeiten über Quecksilber erwarten und es wird daher am besten mit einem Lungeschen „Nitrometer mit Anhängefläschchen" gearbeitet. Hierbei muß man Temperatur und Barometer beobachten und das abgelesene Gasvolum danach reduzieren; dies wird erspart bei Anwendung des Lungeschen Gasvolumeters. Beide Instrumente werden in einem späteren Abschnitte, S. 156 bezw. 158, beschrieben werden. Hier sei also nur deren Anwendung auf den vorliegenden speziellen Fall erläutert.

Da 1 Liter Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck im trockenen Zustande in unseren Breiten 1,429 g wiegt, aber nur die Hälfte des entwickelten Sauerstoffs auf das Chamäleon fällt, so zeigt jedes ccm des abgelesenen Gasvolums 0,7145 mg aktiven Sauerstoff im Chamäleon an. Eine genau halbnormale Chamäleonlösung wird demnach pro ccm 5,597 ccm Gas (reduziert) entwickeln, eine $^1/_{10}$ normale Lösung pro ccm 1,119 ccm Gas u. s. w. Praktisch kann man nicht gut viel mehr als 20 ccm Lösung im Anhängefläschchen verwenden, wird also besser genau 20 ccm Chamäleon nehmen. Dann wird man bei einer $^1/_2$ N.-Lösung etwa 112 ccm, bei einer $^1/_{10}$ Lösung etwa 22 ccm Gas im reduzierten Zustande, im unreduzierten je nach den Umständen 5—15 Proz. mehr erhalten, woraus sich ergibt, daß man für die erstere das 150 ccm fassende Kugelnitrometer, für die letztere ein zylindrisches, 50 ccm fassendes Nitrometer anwenden muß.

Die Operation wird folgendermaßen ausgeführt. Man bringt in den äußeren Raum des „Anhängefläschchens" 20 ccm des Chamäleons, ganz genau gemessen; dazu setzt man ca. 30 ccm Schwefelsäure, verdünnt auf 1 : 5. In das innere Gefäß des Fläschchens pipettiert man für $^1/_2$ Normal-Chamäleon: 15 ccm des gewöhnlichen käuflichen Wasserstoffsuperoxyds, nachdem man sich durch einen Vorversuch im offenen Becherglas davon überzeugt hat, daß diese Menge zur Entfärbung von 20 ccm Chamäleon ausreicht. Bei schwächeren Chamäleonlösungen nimmt man weniger Wasserstoffsuperoxyd; ein erheblicher Überschuß desselben ist jedenfalls unnötig und könnte vielleicht zur Fehlerquelle werden (doch habe ich selbst bei dem Doppelten der erforderlichen Menge von H_2O_2 noch völlig genaue Resultate erhalten). Nun setzt man den Stopfen auf, hebt den dadurch hervorgebrachten Überdruck im Fläschchen dadurch auf, daß man den Glashahn des Meßrohres einen Augenblick lüftet, überzeugt sich, daß das Quecksilber im letzteren bis an den Hahn reicht, und stellt den Hahn so, daß das Innere des Fläschchens mit dem Gasmeßrohre in Verbindung steht. Nun mischt man die Flüssigkeiten im

Fläschchen durch Neigen desselben, so daß das Wasserstoffsuperoxyd in den äußeren Raum ausfließt, schüttelt drei Minuten lang (weniger genügt nicht, mehr könnte von Übel sein), stellt das „Niveaurohr" so, daß das Quecksilber in diesem und im Gasmeßrohr genau gleich hoch steht, und schließt den Hahn ab. Bei allen diesen Operationen muß man eine Erwärmung des Fläschchens oder des Meßrohres vermeiden, indem man ersteres nur oben am Rande anfaßt, dem Meßrohr nicht mit der Hand oder dem Gesichte ganz nahe kommt u. s. w. Für genaue Arbeit wird man besser das Fläschchen sowohl vor der Arbeit, als auch nach dem Schütteln vor Einstellen ins Niveau in ein größeres Gefäß mit Wasser von der Zimmertemperatur einsetzen, um die Temperatur ganz sicher unverändert zu behalten.

Nach Abschluß des Gases im Meßrohr kann man dessen Volum auf die Normalien (0°, 760 mm Druck, Trockenzustand) in beliebiger Weise reduzieren, also bei gewöhnlichen Nitrometern durch Beobachtung des Thermometers und Barometers und Umrechnung (am bequemsten mittels der diesem Werke beigegebenen Lungeschen Tabellen), unter Beobachtung des Umstandes, daß der Barometerstand für feuchtes Gas korrigiert werden muß; bei Gasvolumetern durch die bei deren Beschreibung erklärte Kompression auf den dem Normalzustande entsprechenden Druck. Für jedes ccm des korrigierten Gasvolums rechnet man 0,7145 mg aktiven Sauerstoff im Chamäleon, also $^1/_{20}$ davon = 0,035725 mg auf je 1 ccm des verwendeten Chamäleons. Gesetzt, man hätte von 20 ccm Chamäleon 112,75 ccm Gas bekommen, so entspricht jedes ccm des ersteren 112,75 × 0,035725 = 4,031 mg Sauerstoff, ist also ein wenig stärker als halbnormal, entsprechend dem Koeffizienten 1,0077 × halbnormal.

Die von A bis Z in wenig Minuten auszuführende Titerstellung nach dieser Methode gibt praktisch identische Resultate mit denjenigen, wie sie durch skrupulöseste Anwendung der Oxalsäure- oder Eisen-Methode in erheblich längerer Zeit und nur mit den reinsten Materialien erhalten werden. Die Abweichungen von diesen überschreiten nicht $^1/_{1000}$, welches die überhaupt erreichbare Genauigkeitsgrenze der Einzelbeobachtungen bei allen diesen Methoden ist; vgl. die Versuche von Lengfeld, Zsch. ang. Ch. 1890, 11, und neuere, von mir 1904 zu veröffentlichende. Auch die Versuche von Vanino, ebend. S. 81, die mit dem Azotometer angestellt und mit der jodometrischen Titrierung verglichen wurden, ergaben ein für diese Verhältnisse vollkommen befriedigendes Resultat. Vanino gibt a. a. O. eine Tabelle für das Gewicht eines ccm Sauerstoffs bei verschiedenen Temperaturen und Barometerständen.

Die Anwendungen der Chamäleonlösungen sind außerordentlich zahlreiche. Hier sei nur angeführt: die Bestimmung von Eisen, Oxal-

säure und Oxalaten, salpetriger Säure in Schwefelsäure und Nitriten, Ferrocyankalium, Gerbstoffen, Wasserstoffsuperoxyd; indirekt zur Rückmessung von im Überschuß angewendeten Reduktionsmitteln, z. B. Eisenoxydul, bei der Bestimmung von Salpetersäure und Nitraten, chlorsauren Salzen, Mangandioxyd und anderen Superoxyden, Chlorkalk u. s. w.

Jodometrie.

Die von Bunsen eingeführten jodometrischen Methoden haben eine große Verbreitung gewonnen und gehören zu den genauesten überhaupt bekannten, da man dabei einen Indikator von ganz ausgezeichneter Empfindlichkeit, die Stärkelösung, anwendet.

Das Jod wirkt auf viele Körper indirekt oxydierend ein, indem es sich mit Wasserstoff verbindet, den es dem Wasser entzieht, worauf der aus letzterem entstehende Sauerstoff an andere Körper übertragen wird. In anderen Fällen verbindet sich das Jod direkt mit dem in dem zu bestimmenden Körper enthaltenen Wasserstoff (z. B. bei H_2S) oder Natrium (bei Thiosulfat).

Im Handel findet sich als „umsublimiertes Jod" (Jodum resublimatum) eine schon sehr reine, nur durch Trocknen im Exsikkator noch von Wasser zu befreiende Ware, die man zur Herstellung von für viele Zwecke ohne weiteres brauchbaren Normallösungen verwenden kann. Für die Urprüfung muß man allerdings das Jod nochmals reinigen (S. 137).

Meist wendet man eine $^1/_{10}$ N.-Jodlösung an, die man wie folgt darstellt. Man wägt 12,7 g oder ein wenig mehr reines umsublimiertes Jod auf einer Tarierwage ab, schüttet es in einen Literkolben, der schon eine Lösung von 15—18 g Jodkalium in ca. 30 g Wasser enthält, verschließt den Kolben, schüttelt öfters, bis sich das Jod vollständig gelöst hat, und verdünnt bis zur Marke. Die Lösung wird nun auf eine solche von $^1/_{10}$ N.-Arsenlösung oder Thiosulfatlösung eingestellt, die ihrerseits auf ganz reines Jod eingestellt worden ist (S. 136).

Für Bestimmung kleiner Mengen von Schwefelnatrium verwendet man zuweilen eine besondere Lösung, die durch Auflösung von 3,252 g reinem Jod mit 5 g Jodkalium zu einem Liter hergestellt ist und pro ccm 0,001 g Na_2S anzeigt.

Zuweilen wird eine $^1/_{100}$ N.-Jodlösung empfohlen, weil diese sich mit Quetschhahnbüretten verwenden lasse. Nach meinen Versuchen (Ber. d. intern. Atomgewichts-Kommission, V. Kongreß f. angew. Ch.) geht dies nicht an, da gerade diese verdünnte Lösung von Kautschuk sehr stark angegriffen wird. Auch muß man davon ziemlich viel zum Wasser zusetzen, um deutliche Bläuung der Stärke zu erzielen, was man jedoch durch Anwendung von viel überschüssigem Jodkalium mildern kann

(Treadwells Quant. Anal. S. 454). Man bewahrt die Jodlösung in gut verschlossenen Flaschen an einem kühlen Orte auf, muß sie aber doch etwa einmal im Monate nachprüfen, da leicht etwas Jod abdunsten kann. Aus demselben Grunde soll man beim Arbeiten damit die Luft möglichst abhalten, also nicht in Bechergläsern oder Schalen, sondern in Flaschen oder enghalsigen Kolben titrieren, und wenn möglich immer so, daß nicht die andere Flüssigkeit in die Jodlösung einläuft, sondern umgekehrt, damit die letztere möglichst kurze Zeit der Luft ausgesetzt ist. Bei Titrierung von Sulfiten geht dies allerdings nicht an, da hier der Einfluß des Luftsauerstoffs auf das Sulfit vermieden werden muß (s. u.). Natürlich muß auch die Bürette (die stets eine Glashahnbürette sein muß; Einfetten des Hahns mit Vaselin ist statthaft) gut verschlossen sein und darf nur so weit gelüftet werden, um beim Titrieren das Ausfließen zu gestatten. Auf die Flüchtigkeit des Jods ist namentlich auch zu achten, wenn man SO_2 oder H_2S enthaltende Gase durch Jodlösung streichen läßt, um diese Verbindungen zurückzuhalten.

Zu der Jodlösung gehört stets eine als Indikator dienende Stärkelösung und ferner eine mit ihr korrespondierende Reduktionsflüssigkeit, entweder Thiosulfat- oder Arsenlösung.

Die Stärkelösung kann man sich in folgender Weise bereiten: 3 g Kartoffelstärke werden mit wenig Wasser zu einem gleichmäßigen Brei verrührt und allmählich in 300 g in einer Porzellanschale kochendes Wasser eingetragen; man erhitzt weiter, bis eine fast klare Lösung entstanden ist. Man läßt diese in einem hohen Glase absetzen, gießt das Klare durch ein Filter und sättigt mit Kochsalz. Die Lösung, im Kühlen aufbewahrt, hält sich längere Zeit; sobald man Pilzvegetation in derselben bemerkt, ist sie zu verwerfen. Haltbare Stärkelösung kann man auch erreichen durch Zusatz von Quecksilberjodid (Mutniansky, Zsch. anal. Ch. **36**, 220).

Bequemer ist die nach Zulkowsky dargestellte wasserlösliche Stärke, welche im Zustande von dickem Brei, den man nicht eintrocknen lassen darf, aufbewahrt wird und von welcher man jedesmal eine kleine Menge mittels eines Glasstabs entnimmt.

Wroblewski (Chem.-Ztg. 1898, 375) beschreibt eine andere Art der Bereitung von wasserlöslicher Stärke mittels Ätzkali; Förster (Chem.-Ztg. 1897, 41) mittels Salzsäure; Syniewski (Berl. Ber. **30**, 2415 und **31**, 1791) mittels Natriumsuperoxyd. Carl Conrad in Kyritz fabriziert lösliche „Ozonstärke", die man am besten mit kaltem Wasser anrührt, unter Umrühren in siedendes Wasser gießt und schnell abkühlen läßt. Die Lösung hält sich längere Zeit und hat sich in meinem Laboratorium gut bewährt. Nach 3—4 Wochen stellen sich jedoch Schimmelvegetationen ein.

Über die Art der Verwendung der Stärke vgl. unten bei Thiosulfat.

Die Urprüfung der Jodlösung erfolgt meist vermittels einer ihrerseits auf reines Jod oder sonst genau gestellten Lösung von Thiosulfat oder Arsenit, wofür wir auf diese Lösungen selbst verweisen müssen. Man kann auch die Jodlösung direkt auf gasvolumetrischem Wege mit Hilfe des Nitrometers oder Gasvolumeters (vgl. diese) bestimmen, wobei man sich aber genau nach folgender Vorschrift richten muß. In den äußeren Raum des „Anhängefläschchens" bringt man 50 ccm der Jodlösung, in das innere Zylinderchen ein frisch bereitetes und abgekühltes Gemisch von 6 ccm 2 proz. Wasserstoffsuperoxyd und 8 ccm 50 proz. Kalilauge. Da ein größerer Überschuß von H_2O_2 durchaus vermieden werden muß, so darf man kein über 2 Proz. haltendes Reagens anwenden (was man durch Umkehrung der S. 129 beschriebenen Operation der Chamäleontitrierung ermitteln kann). Nach Verbindung mit dem Gasmeßrohr versetzt man das Fläschchen in kreisende Bewegung, ohne daß dabei schon etwas aus dem inneren Zylinder herauslaufen darf, neigt es dann plötzlich um 90° und bringt auf diesem Wege die beiden Flüssigkeiten zur augenblicklichen innigen Mischung. Nun schwenkt man noch einige Sekunden (nicht länger!) um, stellt die Quecksilberkuppen des Gasmeßrohres und Niveaurohres auf gleiche Ebene ein, schließt den Verbindungshahn und liest das Gasvolum ab (beim Gasvolumeter nach erfolgter mechanischer Reduktion durch Hebung des Niveaurohres etc.). Jedes ccm Sauerstoff entspricht 0,011331 g Jod nach der Gleichung:

$$2\,J + H_2O_2 = 2\,HJ + O_2.$$

Kalmann (Berl. Ber. **20**, 568) empfiehlt schwefligsaures Natron. Man läßt in die Jodlösung beliebig konzentrierte Lösung von Natriumsulfit einfließen, bis eben Entfärbung eintritt, wobei folgende Reaktion vorgeht: $Na_2SO_3 + 2\,J + H_2O = 2\,HJ + Na_2SO_4$, also genau das Äquivalent des Jods an Säure frei wird. Die Säure wird nun acidimetrisch durch Methylorange und Normalkalilauge bestimmt. Die Methode ist, wenn das schwefligsaure Natron völlig frei von Bisulfit, Thiosulfat und Karbonat ist, unabhängig von dem Gehalte des Natriumsulfits an Wasser, Sulfat etc. Die Umsetzung findet am besten in nicht zu stark verdünnten Flüssigkeiten statt. Jedes ccm einer $^1/_{10}$ N.-Natronlauge entspricht hierbei 0,012685 g Jod.

Diese Methode ist prinzipiell durchaus richtig, leidet aber an einem Fehler, der sie gerade zu Urprüfungen so gut wie unbrauchbar macht. Wie soll man sich ein Sulfit verschaffen, das sicher ganz frei von Bisulfit, Thiosulfat und Karbonat ist? Das „chemisch reine" Natrium-

sulfit enthält nach meinen Erfahrungen meist etwas Karbonat. Die naheliegende Idee, Phenolphtalein zuzusetzen, dann $^1/_5$ N.-Salzsäure bis zur Entfärbung, um $NaHCO_3$ zu bilden, und eine der gebrauchten Menge gleiche Menge Salzsäure zuzufügen, um auch das $NaHCO_3$ in NaCl überzuführen und so ein absolut neutrales Na_2SO_3 zu erhalten, ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht ausführbar, da der Umschlag der Farbe des Phenolphtaleins in diesem Falle ganz allmählich und unsicher ist, wie viele Versuche in meinem Laboratorium gezeigt haben. Bessere Resultate erhält man, wenn man das Natriumsulfit nach Zusatz von viel Chlornatrium und Abkühlung auf 0° mit Phenolpthalein und Salzsäure titriert und das Doppelte der hierbei verbrauchten N-Salzsäuremenge der Menge des N-Natrons zusetzt, die man in einer anderen Probe nach Entfärbung der Jodlösung braucht. Das macht aber das Verfahren schon wieder etwas umständlicher, (vgl. S. 87) und schließlich ist es doch nicht so genau und zuverlässig wie die Einstellung mit reinem Jod.

Kalmanns Methode läßt sich natürlich auch umgekehrt zur Bestimmung von schwefliger Säure verwenden (was freilich kein Vorteil gegenüber der direkten Titrierung mit Jodlösung, vielmehr weniger genau ist), sowie auch zur Bestimmung von Sulfit neben Thiosulfat, indem man in ein gemessenes Volum titrierter Jodlösung die zu untersuchende Lösung aus einer Bürette zufließen läßt, bis eben Entfärbung eingetreten ist, dann mit Methylorange versetzt und mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge austitriert. Die dem verbrauchten Natron äquivalente Jodmenge entspricht dem Sulfit, die Gesamtmenge des Jods abzüglich der letzteren dem Thiosulfat.

Man beachte, daß nach den Beobachtungen von Finkener, Volhard u. a. die Reaktion zwischen Jod und schwefliger Säure oder Sulfit nur dann eine glatte ist, wenn die schweflige Säure oder Sulfitlösung unter Umrühren in die Jodlösung eingetropft wird, nicht umgekehrt, wo man zu wenig Jod verbrauchen würde.

Nach Berg (Bull. soc. chim. 1902 (3) **27**, No. 22; Ch. Cb. 1903 I. 249) kommt dies übrigens nicht, wie Volhard annahm, von der Entstehung von hydroschwefliger Säure, sondern von der Wirkung des Luftsauerstoffes und der Verdunstung von Schwefeldioxyd, die man allerdings bei der eben erwähnten Vorschrift leichter als beim Einfließen der Jodlösung in die Lösung von schwefliger Säure vermeiden kann.

Rupp (Berl. Ber. 1902, 3694) zeigt, daß man SO_2 auch in alkalischer bikarbonathaltiger Lösung genau titrieren kann, doch nur in Form einer Rücktitration mit $^1/_4$ stündiger Reaktionsdauer, da die Oxydationsgeschwindigkeit von Sulfiten wesentlich geringer als die von freier schwefliger Säure ist.

Die Verwendung der Jodlösung (Jodometrie), meist in Verbindung mit der ihr entsprechenden Thiosulfat- oder Arsenlösung (s. u.), ist eine sehr ausgedehnte, u. a. zu folgenden Bestimmungen:

Schweflige Säure, die als Gas, ferner gelöst in Wasser in sehr verdünnten Lösungen, aber in jeder Konzentration in Lösungen ihrer Salze, durch Jod bestimmt wird, weshalb man freie SO_2 nur mit Natriumkarbonat abzustumpfen braucht. Die Sulfitlösung muß aber in die Jodlösung einfließen, nicht umgekehrt (S. 134).

Thiosulfate, die dabei in Tetrathionate übergehen (vgl. unten).

Chlor und Brom (freies), indem man dadurch aus Jodkalium Jod frei macht. Ebenso das Chlor der unterchlorigen Säure und der Hypochlorite. Nach meinem Vorschlage kann man diese beiden nebeneinander bestimmen, da bei der Wirkung des Jods auf die erstere halb so viel Alkali frei wird als bei den Hypochloriten und mithin die erstere durch den Überschuß von Alkali gemessen werden kann, der über 1 Äq. KOH auf 2 Äq. Jod entsteht:

$$HO\,Cl + 2\,KJ = K\,OH + KCl + J_2$$

$$Na\,OCl + 2\,KJ + H_2O = 2\,K\,OH + Na\,Cl + J_2.$$

Für Chlorkalktitrierung kann das jodometrische Verfahren gleichfalls verwendet werden, wird aber hier besser durch direkte Anwendung der Arsenlösung (S. 140) ersetzt.

Schwefelwasserstoff und Sulfide, nach der Reaktion: $H_2S + J_2 = 2HJ + S$; bei verdünnten, vor Luftsauerstoff geschützten Lösungen vollständig genau. Ebenso kann die Analyse aller Verbindungen ausgeführt werden, die bei der Zersetzung mit Salzsäure H_2S geben, durch Austreibung desselben und Absorption in Jodlösung.

Arsenige Säure: $As_2O_3 + 2\,H_2O + 4\,J = As_2O_5 + 4\,HJ$.

Mangandioxyd, andere Superoxyde.

Chlorsäure und Chromsäure, sowie deren Salze, durch Zersetzung mit Salzsäure, Auffangen frei werdenden Chlors in Jodkalium und Bestimmung des ausgeschiedenen Jods. Auch eine große Anzahl von Restmethoden, bei denen Chromat im Überschuß zugesetzt und dieser zurücktitriert wird.

Auch zur Acidimetrie kann man diese Reaktion verwerten. Wenn man 1 Äq. Kaliumjodat mit überschüssigem Jodkalium vermischt, so erfolgt bei Zusatz einer Säure die Reaktion: $KJO_3 + 5\,KJ + 6\,HCl = 6\,J + 6\,K\,Cl + 3\,H_2O$. Wenn man das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat oder Arsenit und Stärke bestimmt, so erreicht man die Acidimetrie mit der Genauigkeit der Jodometrie. Auf Grund dieser Reaktion kann man natürlich auch freie Alkalien bestimmen, indem man erst Normalsäure im Überschuß zugibt und dann diesen Überschuß wie oben mißt. (Gröger, Zsch. angew. Ch. 1890, 353, 385.)

Wenn von manchen der Jodometrie eine weit größere Genauigkeit als der Alkalimetrie zugeschrieben wird, so ist dies insofern richtig, als die Jodstärkereaktion weitaus empfindlicher und in die Augen fallender als der Farbenumschlag der alkalimetrischen Indikatoren ist. Aber wenn man die Flüchtigkeit des Jods und die auch hier genau wie überall wirkenden Unsicherheiten in der Kalibrierung der Meßgefäße und der Ablesungen bedenkt, so wird man verstehen, daß schließlich auch bei der Jodometrie eine Genauigkeit von $\pm$ $^1/_{1000}$ des Gesamtbetrages schon als gute Arbeit betrachtet werden kann, also dasselbe, was auch mit Lackmus oder Methylorange bei gehöriger Vorsicht leicht erreicht oder sogar überschritten wird.

Natriumthiosulfatlösung.

Man löst für eine $^1/_{10}$ N.-Lösung 24,832 g des reinen krystallisierten Salzes $Na_2S_2O_3$, $5\,H_2O$ in gut ausgekochtem Wasser und verdünnt es mit ebensolchem, wieder erkaltetem Wasser auf 1 l.

Reines Thiosulfat erhält man nach Meineke (Chem.-Ztg. 1894, 33), indem man das als „chemischrein" käufliche Präparat mehrmals aus Wasser umkrystallisiert und es dann mit starkem Alkohol zu feinem Pulver verreibt. Die breiige Masse wird auf einem Saugfilter mit reinstem Äther ausgewaschen, darauf so lange Luft durchgesaugt, bis der Äther nahezu verdunstet ist, das Salzpulver vom Filter abgenommen und, lose mit Papier bedeckt, 24 Stunden an der Luft liegen gelassen, worauf es in einer dicht schließenden Glasbüchse aufbewahrt wird. Dieses Salz ist nach Meineke so rein (99,99 Proz.), daß man es zur Urprüfung der Jodlösungen benutzen könne, wogegen jedoch sehr gewarnt werden muß, da der Wassergehalt keineswegs als sicher angenommen werden kann.

Reines Thiosulfat soll sich ohne alle Trübung in Wasser lösen, mit Chlorbaryum keinen Niederschlag geben (was auf Sulfat, Sulfit oder Karbonat deuten würde) und Phenolphtalein nicht röten (Karbonat). Auch Sulfid und Chlorid müssen abwesend sein.

Die Reaktion zwischen Jod und Thiosulfat geschieht unter Bildung von Tetrathionat, indem das Jod die Hälfte des Natriums herausnimmt: $2\,Na_2S_2O_3 + 2\,J = 2\,Na\,J + Na_2S_4O_6$. Man setzt, wo es angeht, die Jodlösung aus einer Bürette der Thiosulfatlösung zu, die neutral oder schwach sauer sein soll (stärkere Säure würde freie Thioschwefelsäure bilden, die nach einiger Zeit in H_2O, SO_2 und S zerfällt). Sowie Jod im Überschuß vorhanden ist, zeigt sich eine schwache gelbe Färbung. Schärfer ist der Umschlag bei Gegenwart von Stärkelösung, indem blaue Jodstärke entsteht (nur bei gewöhnlicher Temperatur!). Man darf nie

die Stärkelösung bei überschüssiger Jodlösung zusetzen, also etwa, wenn man mit dieser beginnt und Thiosulfat- oder Arsenlösung aus einer Bürette einfließen läßt, da hierbei die Stärke vom Jod in anders gefärbte Verbindungen zersetzt wird. In diesen Fällen darf man die Stärkelösung erst gegen das Ende zusetzen, wenn nur noch sehr wenig Jod vorhanden ist.

Hat man eine sonst richtig gestellte Jodlösung, so kann man die Thiosulfatlösung aus gewöhnlichem „reinen" Salze des Handels darstellen, dann mit der Jodlösung vergleichen und korrigieren.

Eine weitere Kontrolle der Thiosulfatlösung, die zugleich als Urprüfung für diese und indirekt für die Jodlösung dient, kann in folgender Weise vorgenommen werden. Man stellt sich eine kleine Menge reines und trockenes Jod her, indem man ca. 0,5 g reines Jod mit 0,1 g Jodkalium verreibt, in einem Schälchen auf einem Sandbad oder auf Asbestpappe langsam erhitzt, bis sich reichliche Dämpfe erheben, dann mit einem trockenen Uhrglas bedeckt, den größeren Teil, aber nicht das Ganze des Jods hineinsublimieren läßt, das Uhrglas mit einem zweiten bedeckt, welches darauf luftdicht paßt und mit ihm gewogen ist, und wägt. Dann läßt man die Uhrgläser in eine Lösung von 1 g Jodkalium (frei von jodsaurem Kali, was man dadurch erkennt, daß beim Zusatz von Salzsäure zu einer nicht zu konzentrierten Lösung nicht sofort eine Gelbfärbung eintritt) in 10 g Wasser gleiten, wartet ein wenig bis zur Auflösung des Jods, verdünnt mit 100 ccm Wasser und titriert mit der Thiosulfatlösung. Wenn die Farbe nur noch hellgelb ist, setzt man ein wenig Stärkelösung zu und titriert genau bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Die verbrauchte Menge Thiosulfatlösung in Kubikzentimetern, multipliziert mit 0,012685, ist gleich dem angewendeten Gewichte von Jod, wenn die Lösung richtig war.

Die hier beschriebene Art der Darstellung, Abwägung und Auflösung von reinem Jod ist in einigermaßen geübten Händen, die der selbstverständlichen Forderung eines schnellen Arbeitens zur Verhütung der Verdunstung von Jod ohnehin entsprechen werden, nach vieljährigen Erfahrungen des Verfassers vollkommen genau. Für weniger Geübte empfiehlt sich folgende Vorschrift von Treadwell (a. a. O. S. 438). Man beschickt zwei oder drei kleine Wägegläschen mit tadellos eingeschliffenen Stopfen mit je 2—2½ g reinem Jodkalium, fügt 0,5 ccm Wasser (nicht mehr) zu, verschließt und wägt. Nun öffnet man die Gläschen, wirft in jedes 0,4—0,5 g reines Jod, verschließt sofort und wägt wieder. Das Jod löst sich in der konzentrierten Jodkaliumlösung fast augenblicklich auf. Man schiebt das verschlossene Gläschen durch den Hals eines vorher mit 200 ccm Wasser und ca. 1 g Jodkalium beschickten Erlenmeyerkolbens von 500 ccm Inhalt, entfernt den Stopfen und läßt

diesen mitsamt dem Gläschen hinunterfallen. Auf diesem Wege kann kein Jod verloren gehen. (Die a. a. O. gegebenen Belege zeigen übrigens immer noch eine Abweichung von einander von ca. 2 ‰, während man bei größerer Übung auch mit der ersten Methode auf 1 ‰ herunterkommen kann. In nicht geübten Händen ist allerdings die zweite Methode jedenfalls sicherer.)

Für Herstellung größerer Mengen von reinem Jod setzt man nach Cl. Winkler dem Roh-Jod außer 5 Proz. Jodkalium noch 10 Proz. gebrannten Kalk zu, um das Wasser zu binden, und bedeckt das Gefäß mit einem mit Wasser gefüllten Kolben, an dem sich das sublimierende Jod ansetzt. Ich finde das Bedecken mit einem Trichter, dessen Mündung lose verstopft ist, völlig ausreichend.

De Koninck (Chem.-Ztg. 1903, 192) bereitet reines Jod zur Titerstellung, indem er 1 T. Jodkalium (vorher zur Entfernung von Jodcyan mit etwas Jodwasserstoffsäure umkrystallisiert) mit $1^3/_4$ T. vorher geschmolzenem Kaliumdichromat, beide fein gepulvert und getrocknet, innig mengt und in eine kleine Retorte bringt, deren Hals dicht in einen kleinen Erlenmeyerkolben paßt. Der Kolben wird mit einem geblasenen Glaskügelchen, das später als Verschluß dient, vorher gewogen, so daß man nachher das Gewicht des kondensierten Jods ermitteln kann. Die Retorte wird allmählich bis zu beginnender Rotglut erhitzt, der Hals derselben ebenfalls so hoch, daß sich dort kein Jod verdichten kann. Der Kolben wird durch eine Asbestplatte vor der Hitze geschützt. Die Ausbeute an Jod beträgt über 95 Proz. Die Reaktion ist:

$$6\,KJ + 5\,K_2Cr_2O_7 = K_2CrO_4 + Cr_2O_3 + 6\,J.$$

Ganz falsch ist die Annahme, daß die Reaktion sei:

$$6\,KJ + K_2Cr_2O_7 = 6\,J + 4\,K_2O + Cr_2O_3.$$

(Vgl. Chem. Cbl. 1903, I, 1435).

Lean u. Whatmongh (Journ. Chem. Soc. **73**, 148; Zsch. anal. Chem. **42**, 443) wollen das reinste Jod durch Erhitzen von Kupferjodür darstellen.

Wenn man Jod in einem Exsikkator aufbewahren will, so beachte man, daß dies nicht über Schwefelsäure, sondern über Chlorcalcium geschehen muß, und daß der Deckel nicht eingefettet sein darf, da beides nach Treadwell (a. a. O. S. 448) zu einer Verunreinigung des Jods führt.

Meineke (Chem.-Ztg. **16**, 1219) stellt chemisch reines Jod zur Urprüfung durch Fällung einer Lösung von gleichen Teilen von Jodkalium und Kaliumjodat mit Schwefelsäure her. Er empfahl später (eb. 1895, 2) das schon früher von C. v. Than (Zsch. anal. Ch. **16**, 477) vorgeschlagene Kaliumbijodat, das sich in vorzüglicher Reinheit im

Handel finde und dessen selbst verdünnte Lösung durchaus haltbar sei. Die Reaktion verläuft in saurer Lösung wie folgt:

$$KH(JO_3)_2 + 10\,KJ + 11\,HCl = 12\,J + 11\,KCl + 6\,H_2O.$$

Demnach entsprechen 389,86 T. reines Kaliumbijodat 1522,6 T. Jod.

Diese Methode scheint sehr bequem namentlich zur wiederholten Kontrolle der Thiosulfatlösung zu brauchen zu sein, indem man sich für diesen Zweck eine (gut haltbare) Lösung des Bijodats herstellt. Aber es wäre ein großer Irrtum, wenn man sich auf die „chemische Reinheit" irgend eines käuflichen Bijodats verlassen wollte. Das Salz kann ebenso leicht zu viel wie zu wenig Jodsäure enthalten. Nach Versuchen in meinem Laboratorium zeigten Präparate aus den allerersten Bezugsquellen keineswegs solche Resultate, daß man sich darauf als „Ursubstanzen" verlassen könnte, und auch Umkrystallisieren mit oder ohne Zusatz von freier Jodsäure führte nicht weiter.

Übrigens zeigte sich dabei das von Jul. Wagner empfohlene Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure nicht ausreichend, und es mußte, wie es auch Meineke empfiehlt, zum Trocknen bei 100° gegriffen werden, wobei eine merkliche Zersetzung nicht stattfand. Auch Treadwell (a. a. O. S. 449) warnt dagegen, das käufliche Bijodat als wirklich der Formel entsprechend anzunehmen. Will man also Kaliumbijodat als Titersubstanz benutzen, so muß man erst seinen Wirkungswert bestimmen, was aber nicht direkt auf acidimetrischem Wege angeht (vgl. S. 109), sondern mittelst einer auf anderem Wege eingestellten Natriumthiosulfatlösung geschehen müßte. Dadurch wird der Wert des Bijodats als „Ursubstanz" aufgehoben. Es verbleibt nur noch seine Anwendung in Form einer, anderweitig zu kontrollierenden Lösung zur zeitweiligen Kontrolle der Thiosulfatlösung. Man wird also lieber, was ich gegenüber allen übrigen Vorschlägen für die jodometrische Urprüfung geltend machen muß, auf die S. 137 beschriebene Prüfung mit reinem Jod zurückkommen!

Riegler (Ch. Cbl. 1897, I, 1169) empfiehlt zur Titerstellung des Thiosulfats krystallisierte Jodsäure, wogegen Walker (Zsch. anorg. Ch. **16**, 99) Einwendungen erhebt. Kratschmer empfiehlt Natriumbromat (Zsch. anal. Ch. **24**, 546). Zulkowsky (J. prakt. Ch. 1868, **103**, 351) und dann Crismer empfehlen normales Kaliumchromat (Berl. Ber. 1884, 642), dessen Nachteile aber von Meineke (Ch.-Ztg. 1895, 3) hervorgehoben werden. Jul. Wagner (Zsch. angew. Ch. 1898, 951) zieht den anderen Reagentien das Kaliumbichromat unter ganz bestimmten Bedingungen vor. Dietz und Marjosches (ebend. 1903, 317) verwenden Kaliumchlorat, aus dem durch Zusatz von Salzsäure, Bromkalium und Jodkalium das genaue Äquivalent an Jod freigemacht wird.

Zuweilen, vor allem mit $^1/_{100}$ N.-Jodlösung, wird man auch eine $^1/_{100}$ N.-Thiosulfatlösung brauchen, die man jedoch immer frisch herstellen muß, da sie sich nicht lange hält. Auch die $^1/_{10}$ N.-Lösung ist nicht unbedingt haltbar. Kohlensäure in Gegenwart von Sauerstoff und Sonnenlicht wirken auf sie ein, wobei auch Mikroorganismen entstehen. Topf (Zsch. anal. Ch. **26**, 150), der diese Verhältnisse genau untersucht hat, empfiehlt Bereitung der Lösung mit ausgekochtem, kohlensäurefreiem Wasser, Aufbewahrung an einem kühlen, vor direktem Sonnenlichte geschützten Orte und geringem Zusatz von Kaliumkarbonat (nicht Ammoniumkarbonat), was aber den Zusatz von freier Säure zur Jodlösung beim Titrieren bedingt; ferner Überschichtung mit Petroleumäther in einer Flasche, die mit Kohlensäureabsorptionsvorrichtung gegenüber der Luft versehen ist, und aus der man die Lösung mittels eines Hebers entnimmt. Letztere Vorrichtung wird wohl selten angewendet und lieber die Lösung in Zwischenräumen von etwa 2 Monaten durch Urprüfung kontrolliert.

Nach Treadwell (a. a. O. S. 447, 451) kann man sich alle Umständlichkeiten mit Bezug auf Kohlensäurefreiheit etc. bei Bereitung und Aufbewahrung der Thiosulfatlösung ersparen, wenn man diese aus käuflichem „reinen“ Salze mit beliebigem destillierten (auch CO_2-haltigen) Wasser bereitet und mindestens eine Woche stehen läßt, ehe man ihren Titer stellt. Die Kohlensäure hat dann ihre Wirkung getan, der entsprechende Schwefel hat sich ausgeschieden, und die Lösung hält sich von nun an ohne weitere Veränderung. Ein Zusatz von Ammoniumkarbonat ist durchaus zu verwerfen.

Rimpton und Chorley (Journ. Chem. Soc. **67**, 315) empfehlen das (sehr schwer lösliche) Baryumthiosulfat für die Jodometrie. Mutnianski (Zsch. anal. Ch. **36**, 220) hebt hervor, daß eine bei 17,5° C. gesättigte Lösung dieses Salzes genau $^1/_{100}$ normal ist.

Arsenlösung.

Eine alkalische Lösung von arseniger Säure ist ganz unempfindlich gegen Sauerstoff, reagiert aber mit Chlor wie folgt:

$$As_2O_3 + 4\,Cl + 5\,H_2O = 4\,HCl + 2\,H_3AsO_4.$$

Brom oder Jod wirken in alkalischen Lösungen ebenso. Man kann deshalb in sehr vielen Fällen die Arsenlösung an Stelle von Thiosulfat zusammen mit Jodlösung gebrauchen, wobei sie vor der Thiosulfatlösung den Vorzug unbeschränkter Haltbarkeit besitzt. Ihre Hauptverwendung ist allerdings die zur Bestimmung des „bleichenden Chlors“ in Chlorkalk und alkalischen Hypochloriten, wobei der Endpunkt der Reaktion durch Tüpfeln auf Jodkaliumstärkepapier angezeigt wird (s. bei Chlorkalk).

Man verwendet zur Herstellung dieser Lösung käufliche reine gepulverte arsenige Säure, welche man prüft (dies ist sehr notwendig!), ob sie beim Sublimieren aus einem Schälchen in ein Uhrglas nicht anfangs ein gebliches Sublimat (von As_2S_3, das leichter flüchtig ist) gibt und sich bei stärkerem Erhitzen ganz verflüchtigt. Vor dem Gebrauche läßt man das Pulver einige Zeit im Exsikkator über Schwefelsäure und kann es dann ohne besondere Vorsichtsmaßregeln abwägen, da es nicht hygroskopisch ist.

Zur Bereitung einer Zehntelnormallösung wägt man 4,950 g arsenige Säure genau ab, kocht mit ca. 10 g reinem doppeltkohlensaurem Natron und ca. 200 ccm Wasser bis zur völligen Auflösung, setzt noch einmal 10 g Bikarbonat zu und verdünnt nach dem Erkalten auf 1 Liter [1]). Die Lösung ist durchaus haltbar und äquivalent mit 0,003546 g Chlor oder 0,012685 g Jod pro Kubikzentimeter.

Bei Anwendung von reiner und trockener arseniger Säure wird diese Lösung von vornherein richtig sein. Man kann sie aber noch kontrollieren, was man namentlich bei Bereitung größerer Mengen nicht verabsäumen sollte, mit Hilfe von reinem Jod, genau wie dies S. 137 für Thiosulfat beschrieben ist.

Silberlösung und Rhodanlösung.

Die Silberlösung wird zur maßanalytischen Bestimmung von Chloriden durch Ausfällung von Ag Cl unter Benutzung von gelbem Kaliumchromat oder von Kaliumarseniat als Indikator verwendet, da wo es nicht auf äußerste Genauigkeit, sondern auf schnelle Arbeit ankommt, ferner zur Bestimmung von Cyanid. Ihre Darstellung ist äußerst einfach, da das krystallisierte Silbernitrat chemisch rein und trocken im Handel vorkommt und nur zur Vorsicht vor der Abwägung im Exsikkator aufbewahrt werden muß. Man erhält eine $^1/_{10}$ N.-Lösung durch Auflösen von 16,997 g Silbernitrat zu einem Liter; jedes ccm zeigt dann 0,003546 g Cl, 0,003646 g HCl, 0,005850 g Na Cl etc. an.

Zuweilen zieht man eine Lösung vor, die direkt 0,001 g Na Cl pro ccm anzeigt; man bereitet sie durch Auflösen von 2,906 g Silbernitrat zu einem Liter.

Um diese (von F. Mohr herstammende) Methode auszuführen, darf man nie in saurer Lösung arbeiten. Wenn die Lösung sauer ist, so setzt man Natriumkarbonat zu, wovon ein geringer Überschuß nichts

[1]) Reuter und Petriccioli glauben, daß diese Methode nicht genau sei, weil sich Na_2CO_3 bilde, das Jod absorbiere (Zsch. angew. Ch. 1901, 1181). Ich habe ebend. S. 1298 nachgewiesen, daß diese Einwendung grundlos ist und kein Grund vorliegt, das im Text beschriebene Verfahren abzuändern.

schadet, während der geringste Überschuß von Säure die Reaktion stört. Man läßt in die chloridhaltige Flüssigkeit, der man 4—5 Tropfen einer kaltgesättigten Lösung von gelbem Kaliumchromat zugesetzt hat, die Silberlösung unter tüchtigem Umrühren einlaufen, bis der anfangs weiße Niederschlag eine beim Rühren nicht mehr verschwindende rötliche Farbe angenommen hat, die man bei künstlicher Beleuchtung sogar besser als bei Tageslicht sieht, weil dann das Gelb der Lösung, aber nicht das Rot des Niederschlages verschwindet. Man braucht allerdings einen Überschuß von etwa 0,2 ccm der $^1/_{10}$ N.-Silberlösung, den man von der verbrauchten Menge abziehen muß. Wenn man arsensaures Natron als Indikator anwendet, so ist der Umschlag noch schärfer und eine Korrektion für Mehrverbrauch nicht am Platze. Einen überstürzten Versuch kann man durch Zusatz von $^1/_{10}$ N.-Chlornatriumlösung korrigieren.

Bei dem Verfahren von Volhard (Ann. **190**, 49) kann man in saurer Lösung arbeiten. Man braucht dazu außer der $^1/_{10}$ N.-Silberlösung eine Lösung von Rhodanammonium, die man durch Auflösen von 7,5—8 g des (immer feuchten) Salzes zu einem Liter und genaues Einstellen auf die Silberlösung erhält. Einmal eingestellt, ist der Titer vollkommen beständig. Als Indikator dient eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Ferriammoniumsulfat (Eisenalaun), von der man 5 ccm zu 200—300 der zu titrierenden Flüssigkeit setzt. Man verdünnt 10 oder 20 ccm der Silberlösung mit 200 ccm Wasser, fügt 5 ccm Eisenalaunlösung zu und, falls dadurch eine Färbung entsteht, so viel Salpetersäure, bis diese verschwindet. Nun läßt man die Rhodanlösung unter Umrühren einlaufen; das Auftreten einer hellbraunen Farbe zeigt das Ende der Reaktion, was infolge des Zusammenballens des Rhodansilbers leicht zu sehen ist. Henriques hebt hervor, daß man immer die Rhodanlösung zur Silberlösung laufen lassen muß, nicht umgekehrt. Nachdem die so geprüfte Rhodanlösung in derselben Weise, wie es S. 102 beschrieben ist, korrigiert und in eine $^1/_{10}$ N.-Lösung umgewandelt worden ist, dient sie zur Chlorbestimmung wie folgt. Man setzt zu der zu analysierenden Lösung so viel von der $^1/_{10}$ N.-Silberlösung, bis alles Chlor als Ag Cl ausgefällt und noch ein Überschuß von Silberlösung vorhanden ist, den man nun nach Zusatz von Eisenalaun durch die $^1/_{10}$ N.-Rhodanlösung zurücktitriert. Die Differenz zwischen der verbrauchten Silberlösung und Rhodanlösung zeigt das Chloridchlor.

Allgemeine Bemerkungen über Maßanalyse.

In den meisten Fällen braucht man durchaus eine richtige Beleuchtung, um den Farbenumschlag bis auf einen Tropfen deutlich zu unterscheiden. Direktes Sonnenlicht kann ebenso schädlich sein, wie die ungenügende Beleuchtung an trüben Wintertagen oder an unpassenden

Stellen des Arbeitsraumes. Wo es angeht, wird man die Büretten, schon der leichteren Ablesung halber, an einem Fenster, das womöglich gegen Norden gerichtet ist, aufstellen. Bei künstlicher Beleuchtung sind die Farbenumschläge meist weniger deutlich (besonders bei Lackmus), vor allem, wenn das Licht eine gelbe Farbe hat, während Auerlicht und gute elektrische Beleuchtung dem Geübten fast dieselbe Leichtigkeit der Beobachtung wie Tageslicht gewähren.

Jedenfalls sollte man eine rein weiße Unterlage nicht nur unmittelbar unter dem Titriergefäße, sondern auch über eine größere Oberfläche des Tisches hinweg anwenden. Am schönsten und reinlichsten sind Tische mit Porzellanplatten, aber ein Bogen weißes Papier dient fast ebenso gut.

Man muß in zweifelhaften Fällen das Glas einmal im auffallenden, dann im durchfallenden Licht einmal von der Seite, dann wieder von oben herab betrachten, um sicher zu gehen, ob der Farbenumschlag wirklich eingetreten ist. Für den Anfänger wird es oft vorteilhaft sein, Vergleichslösungen in Gläsern von ähnlicher Größe mit beiden in Frage kommenden Farben (vor und nach dem Umschlage) und von gleicher Intensität der Färbung wie bei dem Versuchsglase selbst zur Hand zu haben.

Das bisher Gesagte gilt größtenteils auch von allen kolorimetrischen Arbeiten.

Meist empfiehlt es sich, wenn man irgend im Zweifel ist, ob nicht die Farbenänderung schon eingetreten sei, zunächst den Stand der Bürette abzulesen, dann wieder einen Tropfen zuzusetzen, diesen aber nicht als verbraucht zu rechnen, wenn die Farbenänderung nur stärker, aber nicht qualitatis verschieden ausfällt. Noch sicherer ist es häufig, tropfenweise bis zur ganz entschiedenen Farbenänderung vorzugehen, um dann den genauen Umschlagspunkt nochmals durch Rücktitrieren mit der entsprechenden Normalflüssigkeit festzustellen.

Beim Titrieren ist, namentlich gegen das Ende, fortwährende Bewegung der Flüssigkeit erforderlich. Statt mit einem Glasstabe umzurühren, wobei leicht die einfließenden Tropfen von diesem abspritzen, ist es besser, das Glas gut umzuschwenken. Bei einem nicht über die Hälfte gefüllten Becherglase geht dies ohne Gefahr eines Überlaufens, besser noch bei Erlenmeyer-Kolben mit kurzem, weitem Halse. Enghalsige Kolben sind nicht bequem, weil dabei die Tropfen aus der Bürette zufällig daneben gehen können.

Über die Qualität des zu verwendenden Glases ist das Nötige schon S. 65 gesagt worden.

Beim Kochen in Porzellanschalen dürfen diese nie mehr als höchstens halb gefüllt sein, weil sonst durch Überspritzen leicht Verluste eintreten können.

H. Gasvolumetrie.

Hierunter verstehen wir, im Gegensatz zur Gasanalyse, solche Operationen, bei denen ein Bestandteil eines festen oder flüssigen Körpers durch Entwicklung und Messung eines Gases bestimmt wird. Das betreffende Gas wird in den meisten Fällen von dem der Analyse unterworfenen Körper selbst abgegeben, wie Kohlensäure von Kalkstein, Stickstoff von Ammoniaksalzen, Stickoxyd von Nitraten, Sauerstoff von Superoxyden; doch kommt es vor, daß ein Teil desselben (bei Wasserstoffsuperoxyd u. s. w. die Hälfte) von einem zugesetzten Reagens herstammt, und es kommen auch Fälle vor, wo dies ganz und gar der Fall ist (Wertbestimmung des Zinkstaubs durch den aus Wasser entwickelten Wasserstoff).

Zuweilen wird gar nicht das entwickelte Gas selbst, sondern eine diesem gleiche, von ihm verdrängte Luftmenge gemessen.

An dieser Stelle werden nur einige wenige der für diesen Zweck vorgeschlagenen Apparate und Verfahren beschrieben, nämlich solche, welche sich für eine Reihe verschiedener Zwecke und in sehr vielen Laboratorien eingeführt haben. Apparate, die entweder überhaupt nur für einen Spezialzweck konstruiert sind oder nur in ganz bestimmten Industrien angewendet werden, finden ihren Platz in den betreffenden Abschnitten dieses Werkes.

Über die Eichung von gasvolumetrischen Apparaten vgl. S. 53.

Das Azotometer.

Dieses von Knop (Chem. Cbl. 1860, 244; Zsch. anal. Ch. **9**, 225; **14**, 247) erfundene und von anderen, besonders P. Wagner (Zsch. anal. Ch. **13**, 383 und **15**, 250) verbesserte Instrument diente ursprünglich nur zur Bestimmung von Ammoniak durch Behandlung von dessen Salzen mit Natriumhypobromit, wodurch der Stickstoff frei wird, kann aber auch für andere gasvolumetrische Arbeiten benutzt werden, bei denen eine Messung über Wasser vorgenommen werden kann. Hierzu ist es namentlich von A. Baumann und seinen Schülern seit 1890 mehrfach vorgeschlagen worden.

A (Fig. 42) ist ein zur Aufnahme der Bromlauge[1]) dienendes Zersetzungsgefäß, auf dessen Boden das etwa 20 ccm fassende Zylinderchen

[1]) Bereitung derselben: 100 Natronhydrat werden in Wasser gelöst und die Lösung auf 1,25 l verdünnt. Die durch Einsetzen in kaltes Wasser gekühlte Lauge wird mit 25 ccm Brom (im Freien abzumessen) versetzt, kräftig geschüttelt und wiederum gekühlt. Die Bromlauge wird in gut verschlossener Flasche vor Licht geschützt aufbewahrt.

a festgeschmolzen ist. In letzteres kommt die Ammoniaksalzlösung. Das große Glasgefäß *B* dient zur Aufnahme von ca. 4 Liter Wasser, welche das Entwicklungsgefäß vor und nach der Zersetzung auf die gleiche Temperatur bringen sollen. Der Hals des Entwicklungsgefäßes ist rauh geschliffen, damit eine Verschiebung des tief einzudrückenden

Fig. 40.

Kautschukstopfens unmöglich wird. *C* ist ein hoher, mit Wasser und etwas Salzsäure (letztere zur Verhütung von Pilzbildung) gefüllter Zylinder, dessen Deckel die kommunizierenden Büretten *c* und *d* und ein kleines Thermometer trägt. Die Büretten und das sie speisende Gefäß *h* sind mit Wasser (das man etwas färben kann) gefüllt.

Mit dem Azotometer kann man den Ammoniak-Stickstoff sehr genau bestimmen, vorausgesetzt, daß man genau nach der Vorschrift

arbeitet, welche P. Wagner[1]) gibt. Man verfährt nach ihm wie folgt. In das festgeschmolzene Zylinderchen *a* des Gefäßes *A* werden 10 ccm der zu prüfenden Ammoniaksalzlösung gebracht und mittels eingelegten Trichters 50 ccm Bromlauge in den weiteren Raum des Zersetzungsgefäßes gegossen. Nachdem der Kautschukstopfen fest eingedrückt ist, wird das Gefäß in den mit etwa 4 l Wasser gefüllten Behälter eingesetzt. Der Glashahn *f* wird darauf etwas gelöst, die Büretten *c d* durch Zusammendrücken des Kautschukballons *i* unter gleichzeitigem Öffnen des Gashahnes *g* gefüllt und durch Ablassen bei *g* der Flüssigkeitsspiegel auf 0 eingestellt. Nach etwa 10 Minuten wird der (etwas gefettete) Glashahn *f* wieder fest eingedrückt und geöffnet gehalten, so daß die im Gefäße *A* eingeschlossene Luft mit *c* in Kommunikation bleibt. Man wartet etwa 5 Minuten und beobachtet dann, ob der Flüssigkeitsspiegel in *c* gestiegen ist; ist dies der Fall, so wird der Glashahn *f* nochmals gelüftet, wieder eingedrückt und abermals 5 Minuten gewartet. Ist der Flüssigkeitsstand auf 0 stehen geblieben, so hat das Entwicklungsgefäß mit seinem Inhalt (unter gleichzeitiger, durch die Bromnatronlauge bewirkter Kohlensäureabsorption aus der eingeschlossenen Luft) die Temperatur des umgebenden kalten Wassers angenommen.

Man läßt nun durch Öffnen des Glashahns *g* etwa 30—40 ccm Flüssigkeit abfließen, nimmt das Entwicklungsgefäß aus dem Wasser, neigt es, sodaß von dem Inhalte des Zylinderchens *a* ein kleiner Teil ausfließt, dessen Vermischung mit der Bromlauge man durch Schwenken befördert, und wiederholt dies, bis der größte Teil der ammoniakhaltigen Flüssigkeit ausgeflossen und zersetzt ist. Darauf schließt man den Glashahn *f*, schüttelt das Zersetzungsgefäß heftig, öffnet *f*, um den freigewordenen Stickstoff austreten zu lassen, schließt wieder und schüttelt nochmals, bis beim Öffnen des Glashahns der Wasserspiegel in *c* nicht mehr sinkt (ein dreimaliges heftiges Schütteln ist gewöhnlich ausreichend), und stellt das Entwickelungsgefäß wieder in das Kühlwasser. Nach etwa 15—20 Minuten hat das Entwicklungsgefäß mit seinem Inhalt wieder die frühere Temperatur (nämlich die des Kühlwassers) angenommen, während das in *c* eingetretene Gas die durch das eingehängte Thermometer angezeigte Temperatur des im Zylinder *C* befindlichen Wassers erhalten hat. Nachdem durch Ablassen bei *g* der Flüssigkeitsstand in *c* und *d* gleichgestellt ist, wird das entwickelte Stickstoffvolumen, die Temperatur des im Zylinder *C* enthaltenen Wassers, sowie der Barometerstand notiert und unter Benutzung der nachfolgenden Dietrichschen Tabelle das Gewicht des Stickstoffs berechnet.

---

[1]) Lehrbuch der Düngerfabrikation. Braunschweig 1877, S. 161.

Beispiel der Berechnung. Es sei gefunden:

Entwickeltes Stickgas . .	22 ccm
Temperatur	16°
Barometerstand	756 mm,

so sind nach Dietrichs Tabelle I in der Flüssigkeit des Zersetzungsgefäßes gelöst geblieben: 0,58 ccm Stickstoff, und es beträgt das Gewicht

Fig. 41.

von 1 ccm des gefundenen Stickstoffvolumens nach Tabelle II 1,15969 mg. Das Gewicht der aus der angewendeten Substanz erhaltenen 22,0 + 0,58 = 22,58 ccm Stickstoff beträgt demnach 26,19 mg.

Ich habe gezeigt[1]), daß es ganz unnötig ist, zur Korrektion der „Absorption des Stickstoffes“ in der Bromnatronlauge (in Wirklichkeit

[1]) Lunge, Chem. Ind. 1885, 165.

I. Dietrichs Tabelle für d

in 60 ccm Entwickelungsflüssigkeit (50 ccm Brom-Natronlauge und 10 ccm Wasser) bei ein
bei einer Entwickelung

Entwickelt . . .	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Absorbiert . . .	0·06	0·08	0·11	0·13	0·16	0·18	0·21	0·23	0·26	0·28	0·31
Entwickelt . . .	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Absorbiert . . .	0·68	0·71	0·73	0·76	0·78	0·81	0·83	0·86	0·88	0·91	0·93
Entwickelt . . .	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
Absorbiert . . .	1·31	1·33	1·36	1·38	1·41	1·43	1·46	1·48	1·51	1·53	1·56
Entwickelt . . .	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Absorbiert . . .	1·93	1·96	1·98	2·01	2·03	2·06	2·08	2·11	2·13	2·16	2·18

II. Dietrichs Tabelle für die Gewich

in Milligramm bei einem Drucke von 720 bis 770 Millimet

Millimeter

Temperatur nach Celsius.	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744
10°	1·13380	1·13699	1·14018	1·14337	1·14656	1·14975	1·15294	1·15613	1·15932	1·16251	1·16570	1·16889	1·1720
11°	1·12881	1·13199	1·13517	1·13835	1·14153	1·14471	1·14789	1·15107	1·15424	1·15742	1·16060	1·16378	1·1669
12°	1·12376	1·12693	1·13010	1·13326	1·13643	1·13960	1·14277	1·14593	1·14910	1·15227	1·15543	1·15860	1·1617
13°	1·11875	1·12191	1·12506	1·12822	1·13138	1·13454	1·13769	1·14085	1·14401	1·14716	1·15032	1·15348	1·1566
14°	1·11369	1·11684	1·11999	1·12313	1·12628	1·12942	1·13257	1·13572	1·13886	1·14201	1·14515	1·14830	1·1514
15°	1·10859	1·11172	1·11486	1·11799	1·12113	1·12426	1·12739	1·13053	1·13366	1·13680	1·13993	1·14306	1·1462
16°	1·10346	1·10658	1·10971	1·11283	1·11596	1·11908	1·12220	1·12533	1·12845	1·13158	1·13470	1·13782	1·1409
17°	1·09828	1·10139	1·10450	1·10761	1·11073	1·11384	1·11695	1·12006	1·12317	1·12629	1·12940	1·13251	1·1356
18°	1.09304	1·09614	1·09924	1·10234	1·10544	1·10854	1·11165	1·11475	1·11785	1·12095	1·12405	1·12715	1·1302
19°	1·08774	1·09083	1·09392	1·09702	1·10011	1·10320	1·10629	1·10938	1·11248	1·11557	1·11866	1·12175	1·1248
20°	1·08246	1·08554	1·08862	1·09170	1·09478	1·09786	1·10094	1·10402	1·10710	1·11018	1·11327	1·11635	1·1194
21°	1·07708	1·08015	1·08322	1·08629	1·08936	1·09243	1·09550	1·09857	1·10165	1·10472	1·10779	1·11086	1·1139
22°	1·07166	1·07472	1·07778	1·08084	1·08390	1·08696	1·09002	1·09308	1·09614	1·09921	1·10227	1·10533	1·1083
23°	1·06616	1·06921	1·07226	1·07531	1·07836	1·08141	1·08446	1·08751	1·09056	1·09361	1·09666	1·09971	1·1027
24°	1·06061	1·06365	1·06669	1·06973	1·07277	1·07581	1·07885	1·08189	1·08493	1·08796	1·09100	1·09404	1·0970
25°	1·05499	1 05801	1·06104	1·06407	1·06710	1·07013	1·07316	1·07619	1·07922	1·08225	1·08528	1·08831	1·0913
	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744

Millimeter

bsorption des Stickstoffs

zif. Gew. der Lauge von 1·1 und einer solchen Stärke, daß 50 ccm 200 mg N entsprechen bis 100 ccm Gas.

12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
0·33	0·36	0·38	0·41	0·43	0·46	0·48	0·51	0·53	0·56	0·58	0·61	0·63	0·66
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
0·96	0·98	1·01	1·03	1·06	1·08	1·11	1·13	1·16	1·18	1·21	1·23	1·26	1·28
62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
1·58	1·61	1·63	1·66	1·68	1·71	1·73	1·76	1·78	1·81	1·83	1·86	1·88	1·91
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
2·21	2·23	2·26	2·28	2·31	2·33	2·36	2·38	2·41	2·43	2·46	2·48	2·51	2·53

ines Kubikzentimeters Stickstoff

uecksilber und bei den Temperaturen von 10 bis 25° Celsius.

Millimeter

746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	
·17527	1·17846	1·18165	1·18484	1·18803	1·19122	1·19441	1·19760	1·20079	1·20398	1·20717	1·21036	1·21355	10°
·17014	1·17332	1·17650	1·17968	1·18286	1·18603	1·18921	1·19239	1·19557	1·19875	1·20193	1·20511	1·20829	11°
·16493	1·16810	1·17127	1·17444	1·17760	1·18077	1·18394	1·18710	1·19027	1·19344	1·19660	1·19977	1·20294	12°
·15979	1·16295	1·16611	1·16926	1·17242	1·17558	1·17873	1·18189	1·18505	1·18820	1·19136	1·19452	1·19768	13°
·15459	1·15774	1·16088	1·16403	1·16718	1·17032	1·17347	1·17661	1·17976	1·18291	1·18605	1·18920	1·19234	14°
·14933	1·15247	1·15560	1·15873	1·16187	1·16500	1·16814	1·17127	1·17440	1·17754	1·18067	1·18381	1.18694	15°
·14407	1·14720	1·15032	1·15344	1·15657	1·15969	1·16282	1·16594	1·16906	1·17219	1·17531	1·17844	1·18156	16°
·13873	1·14185	1·14496	1·14807	1·15118	1·15429	1·15741	1·16052	1·16365	1·16674	1·16985	1·17297	1·17608	17°
·13335	1·13645	1·13955	1·14266	1·14576	1·14886	1·15196	1·15506	1·15816	1·16126	1·16436	1·16746	1·17056	18°
·12794	1·13103	1·13412	1·13721	1·14030	1·14340	1·14649	1·14958	1·15267	1·15576	1·15886	1·16195	1·16504	19°
·12251	1·12559	1·12867	1·13175	1·13483	1·13791	1·13999	1·14408	1·14716	1·15024	1·15332	1·15640	1·15948	20°
·11700	1·12007	1·12314	1·12621	1·12928	1·13236	1·13543	1·13850	1·14157	1·14464	1·14771	1·15078	1·15385	21°
·11145	1·11451	1·11757	1·12063	1·12369	1·12675	1·12982	1·13288	1·13594	1·13900	1·14296	1·14512	1·14818	22°
·10581	1·10886	1·11191	1·11496	1·11801	1·12106	1·12411	1·12716	1·13021	1·13326	1·13631	1·13936	1·14241	23°
·10012	1·10316	1·10620	1·10924	1·11228	1·11532	1·11835	1·12139	1·12443	1·12747	1·13051	1·13355	1·13659	24°
·09487	1·09740	1·10043	1·10346	1·10649	1·10952	1·11255	1·11558	1·11861	1·12164	1·12467	1·12770	1·13073	25°

Temperatur nach Celsius.

746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	

Millimeter

für die Unvollständigkeit der Reaktion) sich der Dietrichschen Tabellen zu bedienen[1]); vielmehr genügt ein Zusatz von 2,5 Proz. zu dem Betrage der abgelesenen Zahl. Man braucht also, um diesen Zusatz ein für allemal anzubringen, nur für jedes ccm des auf 0° und 760 mm (trocken) reduzierten Gases je 0,0015627 g NH_3 zu rechnen.

A. Baumann empfiehlt technischen Laboratorien die in Fig. 41 a. S. 147 gezeigte Vereinfachung des Wagnerschen Azotometers, die ohne weiteres verständlich ist. Das Meßrohr wird hier durch eine gewöhnliche Quetschhahnbürette ersetzt und der mit Kühlmantel umgebene Meßapparat mittels einer Klammer an einem gewöhnlichen Stativ befestigt. Hat man viele Analysen auf einmal zu erledigen, so ist es ratsam, sich gleich zwei oder drei solcher einfacher Azotometer zusammenzustellen. Man kann dann, während bei der einen Analyse der nötige Temperaturausgleich erfolgt, mit dem zweiten und dritten Apparate eine neue Analyse beginnen.

Bei Benutzung des Azotometers ist ein Hauptgewicht auf Gleichhaltung der Temperatur im Entwicklungsgefäß und Meßrohr während der ganzen Dauer des Versuchs zu legen. Nimmt man den Inhalt des Entwicklungsgefäßes nur zu 150 ccm an, so beträgt bei einer Temperaturschwankung von nur 1° der Fehler 0,5 ccm, bei 2° etwa 1 ccm. Dieser Fehler übt auf das Resultat der Analyse schon einen sehr bedeutenden Einfluß aus, besonders bei Entwickelung geringer Gasmengen, indem z. B. bei Entwickelung von 10 ccm Gas eine Abweichung von 5—10 Proz. der gesamten Gasmenge hervorgerufen wird.

Das Nitrometer.

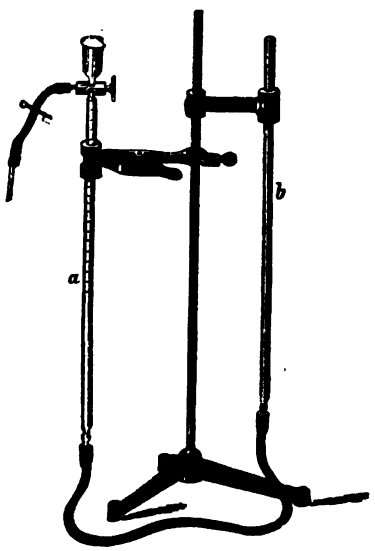
Diesen Namen habe ich[2]) dem von mir ursprünglich zur Bestimmung der Säuren des Stickstoffs erfundenen Apparate gegeben, durch welchen das von W. Crum schon lange vorher angegebene, aber wegen der früheren Schwierigkeit seiner Ausführung fast unbeachtet gebliebene Verfahren erst allgemein zugänglich und verbreitet worden ist. Bei diesem Verfahren tritt das Quecksilber, das als Sperrflüssigkeit dient, selbst in die Reaktion ein. Es hat sich aber gezeigt, daß dieser Apparat auch für eine Menge von anderen Zwecken sehr gut dienlich ist, bei denen

[1]) Die übrigens, worauf Classen in seinen Ausgew. Meth. d. analyt. Ch. II, 501 hinweist, mit einem um ca. $^1/_2$ Proz. zu hohen Litergewichte für Stickstoff berechnet ist.

[2]) Berl. Ber. **11** (1878), 434. Tabellen dafür: Dingl. pol. J. **231**, 522. Verbesserungen in meinem Handb. der Sodaind. 1. Aufl. II, 932. Chem. Ind. 1881, 346, eb. 1886, 273 (für Sprengstoffe), Berl. Ber. 1888, 376. Anwendung für Dynamite Dingl. Journ. **245** (1882), 171. Neue Anwendungen: Chem. Ind. 1885, 161. Berl. Ber. **18**, 1878, 2030.

das betreffende Gas ohne Mitwirkung des Quecksilbers entwickelt und nur über diesem gemessen wird; für verschiedene Zwecke habe ich auch die ursprüngliche Crumsche Reaktion in ein anderes Gefäß verlegt und das dabei entwickelte Stickoxydgas über trockenem Quecksilber zur Messung gebracht. Hieraus und aus sonstigen Umständen hat sich im Laufe der Zeit eine Anzahl von Abänderungen ergeben, über die in dem Literaturverzeichnisse S. 150 die Quellen angegeben sind. Später habe ich dann aus dem Nitrometer das „Gasvolumeter" herausgebildet, das weiter unten besonders beschrieben wird.

Fig. 42.



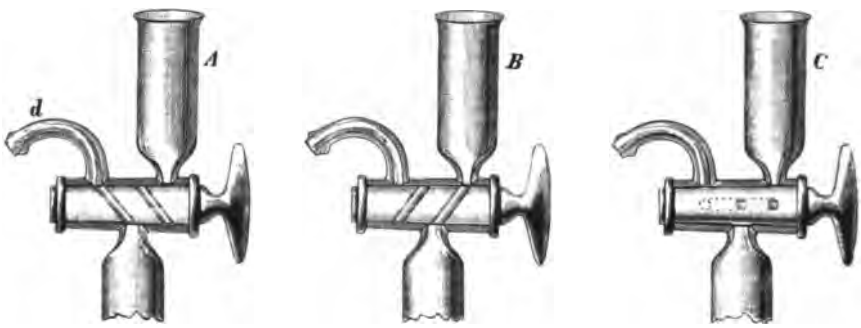
Das Nitrometer verdankt die Vielseitigkeit seiner Anwendung besonders zwei Umständen: erstens dem, daß es die Messung der meisten, auch der im Wasser erheblich löslichen Gase über Quecksilber, ohne Anwendung der früher dazu stets gebräuchlichen Quecksilberwanne, mittels eines sehr einfachen, leicht zu manipulierenden, das Schütteln gestattenden Apparates und mit einem sehr geringen Vorrate von Quecksilber gestattet; zweitens dem, daß es sich ebenso gut für die Operationen eignet, bei denen ein Gas im reinen Zustande entwickelt und in demselben Zustande gemessen wird, wie für diejenigen, bei denen das Gas in einem Nebengefäße entwickelt und die dabei verdrängte Luft gemessen wird. Es läßt sich ferner zu jeder Art der eigentlichen Gasanalyse verwenden, wie auch zu solchen Verfahren, bei denen ein aus festen oder flüssigen Körpern ausgetriebenes Gas von anderen zu trennen ist (Kohlensäurebestimmung nach Lunge und Marchlewski etc.).

Böckmann (3. Aufl. I, 63—64) sagt darüber:

„Ein außerordentlich wertvoller und deshalb in der Technik ganz allgemein verbreiteter Apparat ist Lunges Nitrometer in seinen verschiedenen Modifikationen. Es dürfte kaum einen zweiten technisch-analytischen Apparat geben, der bei gleich angenehmer Handhabung so vielfacher praktischer Anwendungen fähig ist. Zahlreich sind seine in der Literatur bekannt gewordenen Anwendungen; noch zahlreicher jedenfalls die nicht veröffentlichten, welche fast jedes einzelne technische Laboratorium von demselben zu machen weiß."

Das Nitrometer in seiner ursprünglichen Gestalt, wie es noch heut in sehr vielen Laboratorien zur Untersuchung der „Nitrose" der Schwefelsäurefabriken und für viele andere Zwecke im Gebrauche ist, zeigt Fig. 42. *a* ist ein 50 ccm haltendes, unten verjüngtes Rohr, das in $^1/_{10}$ ccm eingeteilt ist. Die Teilung beginnt gleich unter dem Dreiweghahn, welcher das Rohr oben abschließt. Dieser Hahn kann entweder eine senkrechte und eine achsiale Bohrung haben, wie bei den Winklerschen oder Bunteschen Gasbüretten, oder aber es ist ein Friedrichsscher Patenthahn mit zwei schiefen Bohrungen, wie ihn Fig. 43 in seinen drei Stellungen zeigt. Die letzteren Hähne schließen viel dichter, sind bedeutend leichter zu manipulieren als die ersteren und werden diesen bei den neueren Instrumenten vorgezogen. Über dem Hahn erhebt sich

Fig. 43.



dann noch ein Becher und ein seitliches Ausgangsrohr *d* (bei den Hähnen der ersten Art dient die achsiale Bohrung statt eines solchen). In der Stellung *A* kommuniziert der Gasraum mit dem Seitenröhrchen *d*, in der Stellung *B* mit dem Becher, in *C* sind beide gegen den Gasraum hin abgesperrt.

Das Gasmeßrohr *a* ist durch einen dickwandigen Gummischlauch mit dem „Niveaurohr" *b* (Fig. 42) verbunden. Letzteres ist ein einfaches zylindrisches, unten zur Anbringung des Gummischlauches verengtes Glasrohr vom gleichen Durchmesser wie das Gasmeßrohr. Beide Röhren sind in Klammern verschiebbar.

Um nun den Apparat — zunächst für die Untersuchung der Nitrose — zu gebrauchen, stellt man *b* so, daß sein unteres Ende etwas höher als der Hahn von *a* steht, und gießt bei offenem Hahne Quecksilber durch *b* ein, bis es eben in den Trichter von *a* eingedrungen ist; da es unten in *a* einfließt, legt es sich ohne alle Luftblasen an die Wände an. Man schließt dann den Hahn, läßt das im Trichter stehende Queck-

silber durch die seitliche Bohrung des Hahnes abfließen, stellt *b* tiefer und den Dreiweghahn schief, sodaß keine seiner Bohrungen in Tätigkeit tritt.

Nun läßt man aus einer in Hundertstel geteilten 1 ccm-Pipette die Nitrose in den Glasbecher einfließen (bei sehr starken Nitrosen nimmt man nur 0,5 ccm, bei schwächeren 2—5 ccm), senkt das Niveaurohr *b* hinreichend, öffnet den Hahn vorsichtig, sodaß die Nitrose eingesaugt wird, aber keine Luft mitkommt, gießt 2—3 ccm reine von Stickstoffsäuren absolut freie Schwefelsäure in den Becher, saugt diese in das Nitrometer und wiederholt dasselbe mit 1—2 ccm Schwefelsäure. Dann bringt man die Gasentwicklung in Gang, indem man das Rohr *a* aus der Klammer nimmt, mehrmals fast horizontal hält (mit Vorsicht, damit nicht die Säure mit dem Kautschukschlauch in Berührung kommt) und plötzlich aufrichtet, sodaß sich Säure und Quecksilber gut mischen. Dann schüttelt man 1—2 Minuten, bis sich kein Gas mehr entwickelt.

Man stellt nun beide Schenkel so, daß das Quecksilber im Niveaurohr *b* um so viel höher als im Meßrohr *a* steht, als nötig ist, um die Säureschicht in *a* zu kompensieren. Man kann etwa 1 mm Quecksilber auf $6^1/_2$ mm Säure in *a* rechnen. Die genaue Einstellung wird nach erfolgtem Temperaturausgleiche wie folgt vorgenommen. Man gießt ein wenig Säure in den Becher und öffnet vorsichtig den Hahn. War etwas Unterdruck vorhanden (was vorzuziehen ist), so wird die Säure in *a* hineinfließen; natürlich schließt man den Hahn, ehe Luft eindringen kann, und wiederholt nötigenfalls die Operation. Im umgekehrten Falle merkt man, daß das Gas die Säure heben will, schließt sofort und stellt das Rohr *b* ein wenig tiefer, ehe man den Versuch von neuem anstellt. Bei einiger Vorsicht wird diese Manipulation stets gelingen, wie ich in meinem Laboratorium es selbst bei allen Anfängern bemerke. Nun erst liest man das Gasvolumen ab, wie auch das Barometer und ein Thermometer, dessen Gefäß sich etwa in der Mitte der Gassäule dicht neben *a* befindet.

Da nun der Versuch beendigt ist, so senkt man das Meßrohr *a*, damit beim Öffnen keine Luft eindringt, öffnet den Hahn, drückt durch Heben des Niveaurohres *b* das Gas hinaus und sämtliche Säure in den Becher und stellt nun den Hahn so, daß die Säure aus der achsialen Bohrung desselben oder dem Seitenröhrchen *d* (Fig. 43) in ein untergehaltenes Gläschen abfließt; den letzten Rest saugt man durch etwas Fließpapier ab. Das Nitrometer ist dann für den nächsten Versuch bereit.

Man muß stets untersuchen, ob der Hahn gasdicht schließt, was ohne gelindes Einfetten (mit Vaselin) oft nicht der Fall sein wird. Es darf kein Vaselin in die Bohrung hinein und mit der Säure in Berührung kommen, sonst bildet sich ein Schaum, der sich sehr langsam absetzt.

Man kann nicht gut verlangen, daß ein Glashahn auf längere Zeit gegenüber starkem Über- oder Unterdruck dicht schließt; es genügt aber vollkommen, wenn bei vollständig gefülltem Rohre *a* und niedrig gestelltem Rohre *b* nach 2 Stunden keine Luftblase oben in *a* sichtbar wird. (Die weiteren Einzelheiten der Berechnung der Stickstoffverbindungen aus dem gefundenen Volumen siehe bei „Schwefelsäure").

Ganz ähnlich verfährt man bei der Analyse von wasserlöslichen Nitraten oder Nitriten zur Ermittelung des Gesamtstickstoffgehaltes, wie es bei der Analyse des Natronsalpeters genauer beschrieben werden wird. In diesen Fällen, also bei wasserlöslichen festen Substanzen, bringt man die abgewogene Substanz in den Becher, löst sie darin in einer sehr geringen Menge Wasser, saugt die Lösung in das Rohr *a* ein, spült mit konzentrierter Schwefelsäure nach und verfährt dann wie oben.

Zur Analyse von in Wasser unlöslichen, aber in konzentrierter Schwefelsäure löslichen Nitraten, vor allem der Dynamite und der Pyroxyline (für welchen Zweck wohl das Nitrometer heut ganz allgemein angewendet wird), wird die Lösung der Substanz in Schwefelsäure ebenfalls in dem Becherchen über dem Hahne vorgenommen. Um dabei einen Verlust an etwa entweichenden nitrosen Dämpfen zu vermeiden, bedient man sich statt aller sonst vorgeschlagenen, ganz unnützen Vorrichtungen der einfachen, von mir in Chem. Ind. 1886, 274 angegebenen, Fig. 44. Man verschließt nämlich den Becher des Nitrometers durch einen Kautschukpfropf, durch den ein oben in einen kleinen Trichter endigendes S-Rohr geht. Die Substanz kommt in den Becher; dann setzt man den Pfropf auf und gießt durch das Trichterchen konzentrierte Schwefelsäure zu, von der natürlich die untere Biegung des S-Rohres erfüllt bleibt. Sollten dann nitrose Dämpfe entstehen, so werden diese durch den Säureverschluß zurückgehalten und beim Einsaugen der Lösung wird die im S-Rohre enthaltene Säure von selbst nachfließen.

Es kommt gar nicht darauf an, ob ein unlösliches Pulver (wie Guhr bei Dynamit) oder etwas ungelöster Salpeter u. dgl. vorhanden ist, da diese doch mit in das Gasrohr eingesaugt werden. Bei Pyroxylin wartet man aber besser die vollständige Lösung im Becher ab.

Man kann die Analyse der Nitrate und Salpetersäureester (Nitroglyzerin, Nitrozellulose) ganz gut in den Fig. 42 gezeigten Instrumenten vornehmen, jedoch nicht mit einem sehr hohen Grade von Genauigkeit, da darin höchstens 40 ccm Gas zur Messung kommen können. Durch eine Modifikation, das „Nitrometer für Salpeter" Fig. 45, läßt sich aber auch für diese Zwecke eine von den besten anderweitigen Methoden nicht zu übertreffende Genauigkeit von 0,1 Proz. erreichen. Hier ist, um einen viel größeren Gasraum zu gewinnen, ohne das Instrument unbequem lang zu machen, unter dem Hahne eine fast 100 ccm fassende Kugel ange-

bracht; die Teilung beginnt unter derselben bei 100 ccm und setzt sich bis 150 ccm fort.

Endlich zeigt Fig. 46 eine Form des Nitrometers. die für beide Zwecke dienen kann, nämlich um kleinere (bei Nitrose u. dgl.) oder auch größere Gasmengen mit einem und demselben Instrumente bewältigen zu können. Da diese Form nicht so kurz wie die in Fig. 42 u. 45 gezeigte gemacht werden kann, so eignet sie sich nicht so gut für zum Schütteln bestimmte Instrumente, wie für solche mit Anhängefläschchen oder für Gasvolumeter (s. u.).

Fig. 44.

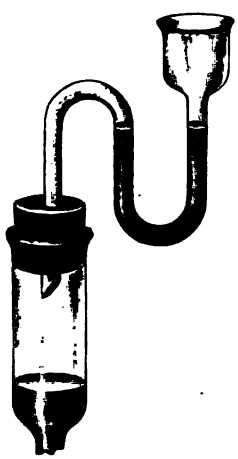


Fig. 45.

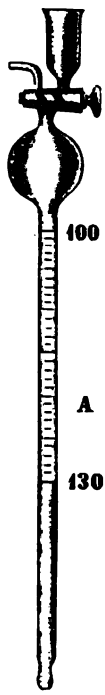


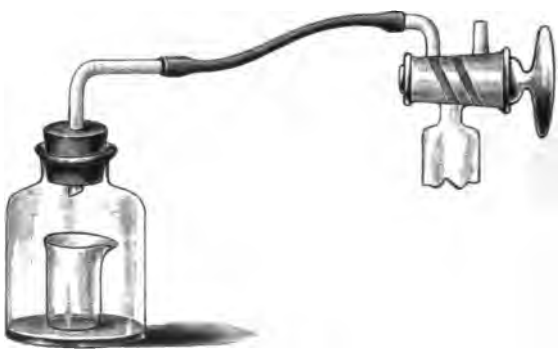
Fig. 46.

Wenn man die Zersetzung der Salpetrigsäure- und Salpetersäure-Verbindungen mit Quecksilber und Schwefelsäure im Gasmeßrohre selbst durch Schütteln desselben vornimmt, so bleibt natürlich das Gas durch eine Schicht Schwefelsäure vom Quecksilber getrennt. Dies macht einen gewissen Kunstgriff bis zur Einstellung des Niveaus notwendig, um die Säureschicht durch eine entsprechende Quecksilberhöhe zu balancieren (S. 153). Unter gewöhnlichen Umständen macht das, namentlich bei Nitrose, keine Schwierigkeit. Aber bei Zersetzung größerer Mengen bildet sich manchmal viel Schaum; bei unvermeidlicher Verdünnung mit Wasser

scheidet sich Quecksilbersulfat aus; bei Dynamit bleibt das Guhrmehl oben schwimmend u. s. w. Alles dies macht die genaue Einstellung und Ablesung mehr oder weniger unsicher und ungenau. In solchen Fällen, also z. B. bei der Analyse von Salpeter und von Sprengstoffen, empfiehlt sich daher die Anwendung eines besonderen Schüttelgefäßes mit eigenem Niveaurohr, wie wir sie beim Gasvolumeter kennen lernen werden. Dann wird das Gas im Gasmeßrohr immer durch eine blanke Quecksilberkuppe abgesperrt, und die Einstellung und Ablesung kann mit größter Schärfe geschehen.

Dasselbe gilt von allen den Arten der Analyse, bei denen das Nitrometer mit Anhängefläschchen gebraucht wird, wie es Fig. 47 zeigt. Die Analyse gestaltet sich dann ganz wie eine solche im Azotometer. Die zu zersetzende Substanz kommt in den äußeren Raum, das

Fig. 47.



die Zersetzung bewirkende Reagens in das am Boden des Fläschchens angeschmolzene innere Zylinderchen (nicht umgekehrt!). Nach Aufsetzen des Korkes verbindet man mit dem Dreiweghahn. Schon vorher ist durch Heben des Niveaurohres das Quecksilber im Gasmeßrohre bis an den Hahn getrieben worden; es wird aber nochmals durch Lüften des Stopfens dafür gesorgt, daß im Fläschchen kein Überdruck vorhanden ist, und das Niveaurohr wird so gestellt, daß das Quecksilber wieder auf Null steht. Jetzt öffnet man den Hahn nach dem Fläschchen hin und bringt, ohne dieses mit der Hand zu erwärmen, durch Neigen den Inhalt des Zylinderchens zum Ausfließen in den äußeren Raum. Die jetzt eintretende Gasentwicklung wird durch Schütteln, immer ohne Erwärmung durch die Hand etc., befördert; am sichersten wird eine eintretende Erwärmung (z. B. bei der Bromnatron-Methode) durch vorheriges und nachheriges Einstellen des Fläschchens in Wasser von der Zimmertemperatur beseitigt. Sowie das Quecksilber im Meßrohre sinkt, senkt man auch das Niveau-

rohr, um keinen unnötigen Druck auszuüben; gegen das Ende des Prozesses kann sogar ein starkes Senken des Niveaurohres zur besseren Austreibung des Gases durch die entsprechende Luftverdünnung von Vorteil sein. Zuletzt, immer in der Voraussetzung, daß die Endtemperatur gleich der Anfangstemperatur ist, also das ursprünglich im Fläschchen vorhandene Luftvolum dasselbe geblieben ist, stellt man das Quecksilber in beiden Röhren auf genau gleiche Höhe und liest nun das Gasvolum ab, gleichzeitig auch Thermometer und Barometer, wie S. 153 angegeben.

Bei der Reduktion auf 760 mm Druck übersehe man nicht, daß hier nicht, wie bei den eigentlichen nitrometrischen Arbeiten, das Gas trocken, sondern feucht gemessen wird. Da es stets aus verdünnten Flüssigkeiten entwickelt wird, so kann die Spannung des Wasserdampfes, die man vom Barometerstande in Abzug bringt, gleich derjenigen aus Wasser selbst gesetzt werden.

Die Reduktion des Gasvolums auf Normalzustand erfolgt am schnellsten durch die von mir gerade für den Gebrauch des Nitrometers berechneten Tabellen VI—VIII, die diesem Werke beigegeben sind; sonst durch Umkehrung der S. 160 gegebenen Formeln. Für den Gebrauch im Laboratorium empfiehlt sich die Plakatform dieser Tabellen (erschienen bei Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1897).

Von den zahlreichen Anwendungen, welche man von dieser Form des Nitrometers machen kann, ist die zur Titerstellung von Chamäleonlösungen schon S. 129 beschrieben worden; viele andere werden in späteren Teilen dieses Werkes vorkommen. Hier sei nur beispielsweise erwähnt: die Analyse von Chlorkalk, Braunstein, Ferricyankalium, Bleisuperoxyd, der salpetrigen Säure (Riegler, Zsch. anal. Ch. 36, 665) durch Wasserstoffsuperoxyd und die des Wasserstoffsuperoxyds selbst; die Bestimmung der Kohlensäure in Karbonaten (besser nach Lunge und Marchlewski, s. u.), die des Stickstoffs in Ammoniaksalzen und im Harnstoff (Ureometer), sowie in Diazoverbindungen; Kontrolle des Titers von Säuren durch Entwickelung von Kohlensäure aus Karbonaten; Wertbestimmung des Zinkstaubs; Untersuchung der Chromate (nach A. Baumann, Zsch. angew. Ch. 1891, 135; vgl. das. S. 198, 339, 392); Titerstellungen von Jodlösungen (oben S. 133), mit verschiedenen daraus sich ergebenden Folgerungen (Zsch. angew. Ch. 1891, 203, 328, 450).

Das Nitrometer kann auch als Absorptiometer dienen (Chem. Ind. 1885, 162), sowie als Reduktionsapparat für Gase auf 0° und 760 mm (ebendas. S. 163), was freilich durch das Gasvolumeter (s. u.) entbehrlich wird, und zu den meisten gasanalytischen Arbeiten (eb. S. 169), sowie zur Austreibung und Analyse von in Wasser etc. gelösten Gasen (eb. S. 170 u. Zsch. f. anal. Chemie **25**, 309).

Das Gasvolumeter[1]).

Diesen Namen habe ich einem Apparate gegeben, durch den es zum ersten Male möglich gemacht wurde, die bei gasvolumetrischen Arbeiten unvermeidliche Reduktion eines Gasvolums auf beliebige Normalien, gewöhnlich also auf 0° und 760 mm Druck, sei es im trocknen oder im feuchten Zustande, ohne Beobachtung von Thermometer und Barometer und ohne alle Rechenoperationen oder Tabellen durch eine in weniger als einer Minute auszuführende, mechanische Manipulation zu bewirken, und zwar nicht nur, wie dies schon früher geschehen war, für relative Messungen, d. h. zur Vergleichung verschiedener Gasvolume bei der Gasanalyse mit einem anfänglichen Volum, sondern für absolute Messungen, wie sie bei den gasvolumetrischen Bestimmungen für Analyse fester und flüssiger Substanzen erforderlich sind.

Die dabei zu Grunde liegende Idee ist folgende: Wenn man in einem „Reduktionsrohre" mittels eines „Niveaurohres" ein bekanntes Luftvolum unter solchen Druck versetzt, daß es dasselbe Volum einnimmt, welches es bei 0° und 760 mm Barometerstand einnehmen würde, und wenn man genau denselben Druck auf ein anderes, unbekanntes Gasvolum ausübt, so wird auch das letztere den Raum einnehmen, welcher einer Temperatur von 0° und dem Luftdrucke 760 mm entspricht. Dies wird erreicht, wenn erstens das Niveaurohr so hoch steht, daß das bekannte Volum im „Reduktionsrohr" auf die Normalien reduziert wird, wenn zweitens durch Anwendung eines T-Rohres derselbe Druck auch auf das Gasmeßrohr wirkt, und drittens das Niveau des Quecksilbers in diesem genau ebenso hoch wie im „Reduktionsrohre" steht.

Der Apparat setzt sich folgendermaßen zusammen. Mittelst eines Dreischenkelrohres (Fig. 48) und genügend langer und dicker Kautschukschläuche sind drei Röhren miteinander verbunden, welche in Klammern eines Statives senkrecht auf- und niederzuschieben sind. Das eine Rohr, *A*, ist das Gasmeßrohr; dieses kann ein Nitrometer beliebiger Form, eine Bunte sche Bürette oder ein sonstiger Gasmeßapparat sein. Das zweite Rohr, *B*, das sogen. Reduktionsrohr, ist ein oben erweitertes Rohr, welches bis zu dem ersten Teilstriche unterhalb der Erweiterung 100 ccm faßt und darunter im zylindrischen Teile noch 30—40 ccm in $^1/_{10}$ geteilt enthält. Dieses Instrument wird ein für allemal eingestellt, indem man an dem Beobachtungstage Thermometer und Barometer beobachtet, daraus das Volumen ableitet, welches 100 ccm trockner Luft unter den obwaltenden Bedingungen einnehmen würden, das Quecksilber auf diesen

[1]) Lunge, Berl. Ber. 1890, 440; 1892, 3157; Zsch. angew. Ch. 1890, 139; 1891, 197, 410; 1892, 677.

Teilstrich einstellt und den oberen Hahn schließt. Wenn dieser Hahn luftdicht schließt, so hat man ein für allemal die Reduktion auf 0^0 und 760 mm besorgt. Man kann auch statt dessen das Rohr oben mit einer Kapillare versehen und diese nach erfolgter Einstellung abschmelzen.

Fig. 48.

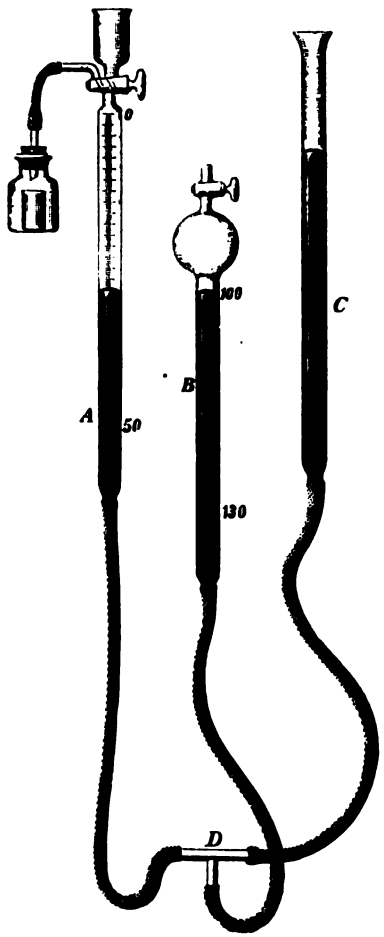


Fig. 49.

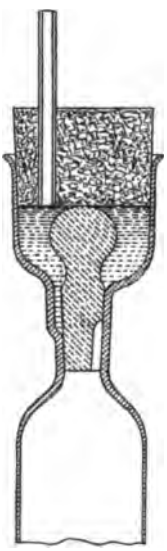
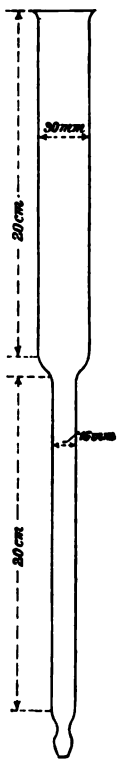


Fig. 50.



Die hier gezeichnete Form des Reduktionsrohres habe ich später mit einer anderen vertauscht. Die obere Kugel wird, um die Gasräume möglichst parallel miteinander zu bringen, durch ein zylindrisches Gefäß ersetzt, wie in Fig. 53, S. 165. Ein einfacher Hahn, sowie eine ein für allemal zugeschmolzene Kapillare bringen gewisse Übelstände mit sich, welche durch die in Fig. 49 gezeigte Konstruktion des „Becherhahns“

vermieden sind. Der obere Verschluß des Rohres wird durch einen Glasstopfen mit halber Längsrinne gebildet, der eine Rinne in der anderen Hälfte des Halses entspricht, sodaß durch eine kleine Drehung des Stopfens ein Luftkanal geöffnet oder geschlossen werden kann. Darüber wird nun Quecksilber gegossen, wodurchein vollkommener, dauernder, auch extremen Saugungen und Drucken widerstehender Verschluß erreicht wird. Der Becher ist oben mit einem Kork verschlossen, der auf den Stopfen drückt und den man, um sich vor Störungen zu sichern, festbinden und ansiegeln kann. Ein darin stehendes Glasröhrchen gestattet dem Quecksilber sich auszudehnen. Die Erfahrung hat gezeigt, daß dieser Verschluß jahrelang vollkommen dicht hält; wenn der Glasstopfen vorher mit Vaselin eingefettet war, so kann man ihn auch dann leicht wieder öffnen, falls aus irgend einem Grunde eine Neueinstellung erforderlich wäre[1]).

Dem Niveaurohre, *C*, wird neuerdings die aus Fig. 50 ersichtliche Form gegeben, bei der viel Quecksilber gespart wird.

Sollen in dem Gasmeßrohr feuchte Gase gemessen werden, so bringt man in das Reduktionsrohr ein kleines Tröpfchen Wasser; für trockene Gase, z. B. das im eigentlichen Nitrometer über Schwefelsäure entwickelte Stickoxyd, muß man umgekehrt ein Tröpfchen konz. Schwefelsäure in das Reduktionsrohr bringen, nie aber so viel, daß die Flüssigkeit über die Spitze der Quecksilberkuppe hinausreicht. Die Gase müssen stets entweder ganz feucht oder ganz trocken gemessen werden. Selbstverständlich wird im ersteren, aber nicht im zweiten Falle die Tension des Wasserdampfes = f von dem Barometerstand *B* abgezogen.

$$\frac{(273 + t)\ 760}{273\ (B)} = \text{Formel für trockene Gase.}$$

$$\frac{(273 + t)\ 760}{273\ (B-f)} = \text{Formel für feuchte Gase.}$$

Um das Reduktionsrohr ein für allemal einzustellen, beobachtet man die Temperatur an einem daneben hängenden Thermometer wie auch den Barometerstand und berechnet nach den obigen Formeln (oder aus den Tabellen VI—VIII), welchen Raum 100 ccm von 0° und 760 mm Druck bei der heutigen Temperatur t und dem heutigen Drucke B einnehmen werden, und zwar je nach Wunsch, ob trocken oder feucht. (f bedeutet die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t.) Nun stellt man, während der Hahn des Reduktionsrohres offen steht, das Niveaurohr auf

[1]) Einen Hahn mit Quecksilberdichtung (durch eingedrehte Rillen) für wagerechte Stellung des Schlüssels beschreibt Göckel in Zsch. angew. Ch. 1900, S. 961 u. 1238. (Angefertigt z. B. von Alt, Eberhard und Jaeger zu Ilmenau.) Ich habe diesen Verschluß geprüft und ebenfalls sehr gut gefunden, ja noch bequemer als meinen „Becherhahn".

die wie oben berechnete Größe ein, die natürlich stets über 100 betragen wird. Jetzt schließt man den Hahn, gießt Quecksilber in den Becher, setzt den Korkstopfen auf, und das Instrument ist fertig zum Gebrauch.

Je nachdem man öfter trockene Gase (z. B. bei der Analyse von Nitrose, von Nitraten, von Sprengstoffen) oder feuchte Gase zu messen hat, wird man das Reduktionsrohr auf trocken oder auf feucht einstellen. Man kann es jedoch leicht auch für den entgegengesetzten Fall anwenden.

Will man z. B. trockene Gase mit einem feuchten Reduktionsrohre messen, so beobachtet man die Temperatur, entnimmt die dieser entsprechende Wasserdampftension f in Millimetern den bekannten Tabellen (z. B. hier Tab. No. VIII), und stellt nun das Quecksilber im Gasmeßrohre um f mm höher als in dem gleichzeitig auf 100 ccm eingestellten Reduktionsrohre. Dies ist besonders einfach, wenn die Gasmeßröhren so angefertigt werden, daß jeder ccm fast genau 10 mm Höhe im Rohre einnimmt, weil man dann gar keinen Maßstab anzulegen braucht. Will man umgekehrt ein trockenes Reduktionsrohr für feuchte Gase benutzen, so muß man das Quecksilber im Meßrohre um f mm tiefer als im Reduktionsrohre einstellen, wo es immer auf 100 ccm gestellt wird. Oder aber man kann wie folgt verfahren.

Um trockene Gase mit einem feuchten Reduktionsrohre zu vergleichen, wird das Gas im Gasmessungsrohre durch Einsaugen eines Tröpfchens Wasser angefeuchtet. Dies geschieht natürlich am besten durch Einsaugen des Wassers, ehe das Gas hineingelassen wird, kann aber bei einigermaßen geschickter Manipulation auch später geschehen. Für den umgekehrten Fall bedient man sich eines Tröpfchens konzentrierter Schwefelsäure. In beiden Fällen soll nicht so viel Flüssigkeit in das Rohr kommen, daß sie über den Quecksilbermeniskus hervorragt.

Die Vorschläge von mir[1]) und Rey[2]) zur Herstellung von fertig gefüllten und versendbaren Reduktionsröhren können hier übergangen werden, da es sich gezeigt hat, daß die Zusammenstellung des Instrumentes damit größeren Schwierigkeiten begegnet.

Alle drei Röhren *A*, *B*, *C* (Fig. 48) sind durch sehr dicken Gummischlauch (13,5 mm äußere, 4,5 mm Lichtweite) mit dem Dreischenkelrohre *D* verbunden. Solch dicker Schlauch hält den Quecksilberdruck ohne Aufblasen und ohne Drahtschlingen an den Glasröhren aus, wenigstens wenn deren Mündungen ein wenig verdickt sind; er läßt sich leicht über Röhren von 10 mm und mehr Durchmesser ziehen. Alle drei Röhren werden in starken Klammern gehalten, so daß sie sich mit Reibung auf- und abschieben lassen, aber nicht von selbst herabsinken.

[1]) Zsch. angew. Ch. 1890, 228.

[2]) ebendaselbst S. 229.

Wenn man will, kann man *A* und *B* (dessen oberes Gefäß dann zylindrisch sein muß, wie in *B*, Fig. 53, S. 165) mit Wassermänteln versehen und muß dann entsprechend größere Klammern nehmen; doch ist dies für technische Analysen durchaus nicht nötig, da beide, dicht nebeneinander stehende Röhren nur bei groben Verstößen ungleiche Temperaturen haben werden und die ziemlich große Quecksilbermasse sehr zum schnellen Ausgleich aller Temperaturunterschiede beiträgt.

Gesetzt nun, es sei eine beliebige gasanalytische oder gasvolumetrische Operation in *A* ausgeübt worden, so geschieht die Ablesung des Gasvolums nicht, wie gewöhnlich, nach Gleichstellung der Niveaus von *A* und *C*. Nur dann, wenn man mit Anhängefläschchen gearbeitet hat, wie bei der Bromnatronmethode, den Methoden mit Wasserstoffsuperoxyd, den Kohlensäurebestimmungen u. dgl., muß man zunächst die Niveaus in *A* und *C* gleichstellen, um das Gas in *A* auf den herrschenden Atmosphärendruck zu bringen, worauf man den Hahn von *A* schließt, ohne das Gasvolum erst abzulesen. Wird das Gas in *A* selbst entwickelt, oder dorthin von anderwärts übergeführt, so fällt dies natürlich fort. Die wirkliche Ablesung in *A* geschieht erst, nachdem man die drei Röhren so gestellt hat, daß die Niveaus des Quecksilbers in *A* und *B* auf gleicher Höhe stehen und das von *B* zugleich am Punkte 100 steht. Alsdann stehen die Gase in beiden Röhren *A* und *B* unter solchem Druck, daß die Ablesung des Volums anzeigt, wieviel Raum sie im trockenen Zustande bei 0^0 und 760 mm einnehmen würden. Für *B* ist ja diese Bedingung ein für allemal hergestellt, und in *A* besteht sie jetzt auch, da die Temperatur und der (durch *C* verursachte) Druck gleich dem in *B* sind.

Die verlangte Art der Einstellung ist am leichtesten und äußerst schnell in folgender Art zu bewirken. Das Rohr *A* wird in seiner Klammer festgestellt, *B* und *C* aber gehoben, und zwar *C* um soviel mehr, daß in *B* das Quecksilber auf den Punkt 100 steigt. Nun schiebt man *B* und *C* gleichzeitig in ihren Klammern in der Art herunter, daß ihr gegenseitiger Abstand erhalten bleibt, bis das Quecksilberniveau in *B*, also der Strich 100, im Niveau des Quecksilbers von *A* steht. Meist wird dies nicht ganz gleichmäßig geschehen, aber durch eine neue kleine Verschiebung von *B* sofort vollständig erreicht werden. Diese Doppeleinstellung verlangt nur einige Sekunden mehr Zeit als die gewöhnliche Einstellung des Druckrohres auf die Gasbürette allein. Daß man die Gleichstellung der Niveaus von *A* und *B* genau in derselben Art, wie in allen ähnlichen Fällen, durch Visieren nach einer Mauerkante, einem Fensterrahmen, einem besonderen Visierlineal mit Libelle[1]) oder sonst wie erleichtern kann, ist selbstverständlich.

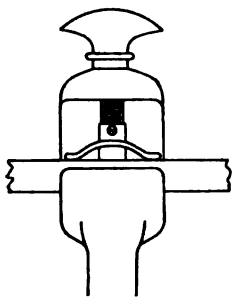
[1]) Ein solches habe ich in Berl. Ber. 1891, 3948 beschrieben.

Die hier beschriebene gleichzeitige Verschiebung zweier mit Quecksilber gefüllten Röhren fällt etwas schwer, wenn man gut spannende Federklammern anwendet. Zudem versagen diese mit der Zeit (manchmal ziemlich früh). Dieser Übelstand wird aber vollkommen gehoben, wenn man eine Doppel-Schraubklammer oder Gabelklammer anwendet, wie sie in Fig. 51 und 52 gezeigt ist.

An einer gußeisernen Gabel sitzen vorn zwei korkgefütterte Klammern, eine kleinere *a* für das (unterhalb des 100-Punktes einzuspannende) Reduktionsrohr und eine größere *b* für das Niveaurohr. Die Gabel wird durch einen gewöhnlichen oder durch eine Feder noch verstärkten Muff *c* (in Fig. 52 in größerem Maßstabe gezeichnet) an dem Stativ festgehalten[1]). Durch diese Gabelklammer wird nun das Reduktionsrohr mit dem Niveaurohr zu einem gemeinsam beweglichen Systeme vereinigt. Man bringt nach Beendigung der gasanalytischen Operation das System in

Fig. 51.

Fig. 52.



das ungefähre Niveau des Quecksilbers im Gasmeßrohre, stellt das Niveaurohr in seiner Klammer *b* so, daß das Quecksilber im Reduktionsrohr genau auf 100 kommt, und verschiebt dann die Gabelklammer mit beiden Rohren zusammen durch den Muff *c*, bis die Niveaus im Reduktionsrohr und im Gasmeßrohr aufeinander einstehen. Alles das braucht nur wenige Sekunden und ist weitaus leichter als bei dem früheren Systeme getrennt beweglicher Federklammern.

In solchen Fällen, wo in das Gasmeßrohr außer dem Quecksilber noch eine andere Flüssigkeit hineinkommt, muß auch deren Druck in Berücksichtigung gezogen werden. So bringt man beispielsweise bei Stickstoffbestimmungen nach Dumas an dem Reduktionsrohr unterhalb des Teilstriches 100 eine besondere Marke an, welche einem Zehntel der Höhe der im Gasmeßrohr befindlichen Kalilauge entspricht, deren spez. Gew. = 1,36, also $^1/_{10}$ von dem des Quecksilbers genommen wird. Wenn

[1]) Solche Doppelklammern liefert u. a. A. C. Desaga in Heidelberg.

man nun vor der Ablesung so einstellt, daß das Quecksilber im Reduktionsrohr auf 100, im Gasmeßrohr aber auf einer Höhe mit der darunter befindlichen Marke steht, so hat man die Höhe der Laugenschicht kompensiert.

Es ist nun ohne weiteres klar, daß bei Anwendung des Gasvolumeters alle Thermometer- und Barometerbeobachtungen, sowie alle Reduktionsrechnungen und besondere Tabellen vollkommen wegfallen; das Gasvolumen wird gleich im auf Normalien reduzierten Zustande abgelesen. Nur muß man, wie S. 161 bemerkt, je nach der Art der analytischen Operation das Reduktionsrohr auf trocknes oder feuchtes Gas einrichten.

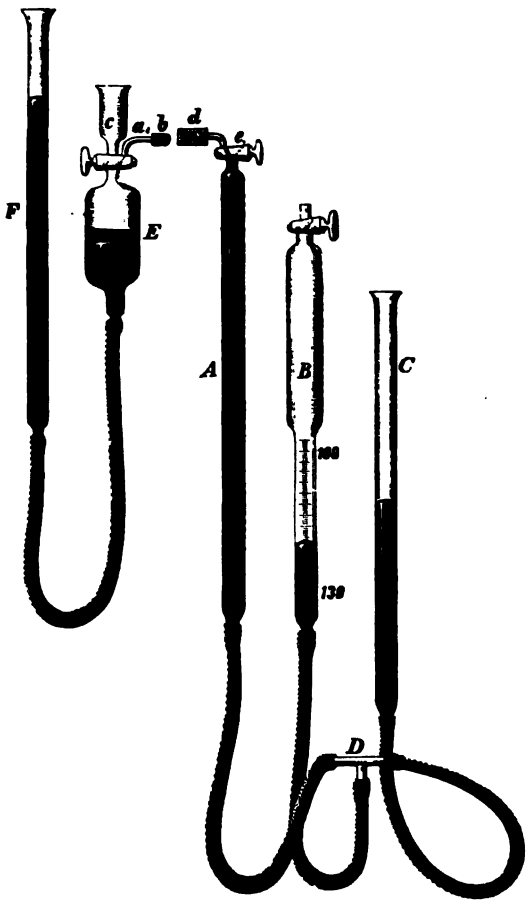
Das Gasmeßrohr kann jede beliebige der S. 154 u. 155 beschriebenen Formen des Nitrometers haben. Es ist aber aus leicht begreiflichen Gründen hier nicht so leicht und einfach, die durch Schütteln mit Quecksilber und Schwefelsäure im Rohr selbst auszuführenden Methoden durchzuführen; namentlich kann beim Schütteln doch einmal Gas in das Reduktionsrohr dringen. Man verwendet deshalb das Gasvolumeter erstens für alle mit „Anhängefläschchen“ (S. 156) vorzunehmenden Operationen, und zweitens für die eigentlichen nitrometrischen Analysen unter Hinzunahme eines besonderen, nicht graduierten Reaktions- oder Schüttelgefäßes, in dem das Gas entbunden und dann in das Gasvolumeterrohr zum Messen übergeführt wird.

Fig. 53 zeigt den Apparat in dieser Zusammenstellung. *A*, *B* und *C* haben dieselbe Bedeutung wie in Fig. 48, S. 159. *E* ist das für Nitrose etwa 100 ccm, für Salpeter, Dynamit, Nitrozellulose u. s. w. etwa 200 ccm fassende Reaktionsgefäß, dessen Hahn und Becher genau wie beim Nitrometer gestaltet sind; *F* ist das dazu gehörige Niveaurohr. Das Gefäß *E* ruht am besten in einem Ringe; *F* gleitet in einer Federklammer. Natürlich kann man statt *E* auch die Hempelsche oder eine sonstige Vorrichtung benutzen.

Vor Beginn der Operation hebt man *F* so weit, daß das Quecksilber an das Ende des Ansatzröhrchens *a* tritt, und verschließt dies durch eine angeschliffene oder Kautschukkappe *b*, um beim späteren Schütteln das Quecksilber darin zurückzuhalten. Dann führt man wie sonst die Nitrose oder andere Substanz durch den Becher *c* ein, beendigt die Reaktion durch Schütteln und läßt bis zur Ausgleichung der Temperatur stehen. Hierauf bringt man *E* und *A* in gleiche Höhe, wie es die Figur zeigt; in *A* hat man inzwischen ebenfalls das Quecksilber so hoch gedrängt, daß es bis zum Ende eines auf das Ansatzröhrchen aufgestülpten Kautschukröhrchens *d* gekommen ist. In dieses Röhrchen führt man, nach Abnahme des Käppchens *b*, das Röhrchen *a* so weit ein, daß Glas mit Glas zusammenstößt. Nun hebt man *F* und senkt

man *C* (wie in der Figur), und öffnet erst den einen, dann den zweiten Hahn, den letzteren aber vorsichtig. Zuerst tritt natürlich das Gas aus *E* nach *A* über, dann folgt die Säure. In dem Augenblick, wo die Säure das Verbindungsröhrchen *e* erfüllt hat, schließt man den Hahn und stellt nun, wie oben beschrieben, die Niveaus in *A* und *B* gleich hoch

Fig. 53.



und *B* zugleich auf den Teilstrich 100. Dieses Verfahren gewährt nicht nur den Vorteil, daß man im Gasvolumeter nur auf Quecksilberdruck zu achten hat, sondern beschränkt auch die unvermeidliche Verunreinigung auf das Reaktionsgefäß *E*, welches leicht für sich zu reinigen ist. — Es ist darauf zu achten, daß die Lichtweiten der Ansatzröhrchen *a* und *d*

an den Enden nicht erweitert, sondern eher ein wenig verengert seien, damit nicht beim Verbinden der Röhren Luftbläschen zurückbleiben. Der Hahn von *A* kann hier, wie in der Figur, ein solcher mit einfacher Bohrung sein, ohne Becher, und dasselbe gilt ja vom Gebrauche des Instrumentes mit Anhängefläschchen, oder von dem als Gasbürette in Verbindung mit beliebigen Absorptionsapparaten. Ferner kann *A* 50 ccm als gerades Rohr oder 100 ccm ebenso, oder 100 bis 140 ccm als Kugelrohr enthalten u. s. w., je nach dem speziellen Gebrauche des Apparates. Am empfehlenswertesten für allgemeine Zwecke ist die in Fig. 46, S. 155 gezeigte Form des für alle Zwecke dienlichen Rohres mit mittlerer Kugel und genauer Einteilung oberhalb und unterhalb derselben.

Bei der Anwendung eines solchen besonderen Reaktionsgefäßes ist man der Unannehmlichkeit von Schaum, Schlamm, Kompensation für Säureschicht u. dgl. überhoben, das Gasmeßrohr bleibt immer rein, und man kann mit einem und demselben Gasvolumeter in derselben Zeit die doppelte, dreifache oder noch mehrfache Zahl von Bestimmungen wie mit dem gewöhnlichen Nitrometer ausführen, wenn man nur entsprechend viele „Reaktionsgefäße" besitzt, deren Inhalt man nach dem Schütteln zur späteren Messung im Gasvolumeter erkalten läßt, während man sofort eine neue Zersetzung in einem neuen Reaktionsgefäße vornimmt. Für die Analyse von Sprengstoffen wird wie in Fig. 44, S. 155 der Trichter des Reaktionsgefäßes mit dem beschriebenen Schwefelsäureabschluß (Schwanenhalsrohr, mit Schwefelsäure gefüllt) versehen.

Außerordentlich bequem für die Handhabung des Gasvolumeters ist das von mir in Zsch. angew. Ch. 1892, 678 beschriebene mechanische Stativ, welches S. 175 f. in seinem Gebrauche als „Universalgasvolumeter" gezeigt ist, wie es besonders für die Kohlensäure- und Kohlenstoffbestimmung nach Lunge und Marchlewski, aber auch für jede andere Anwendung des Nitrometers gebraucht werden kann.

Beiläufig erwähnt seien hier die von mir für die Stickstoffbestimmung in organischen Elementaranalysen (Berl. Ber. 1890, 446) und von Lunge und Neuberg für Dampfdichtebestimmung (eb. 1891, 729) ausgeführten besonderen Formen von Gasvolumetern.

Wird das Gasvolumeter nur für eine bestimmte sich täglich wiederholende Untersuchung gebraucht, so kann man auf dem Meßrohr statt der Einteilung in ccm, oder neben derselben, gleich Gewichtsmengen in mg, oder aber die bei Anwendung einer bestimmten Substanzmenge erhaltenen Prozente anbringen lassen. Am besten vereinigt man beides. Bei Stickstoffbestimmungen nach Dumas würde man, da 1 ccm Stickstoff im Normalzustande 1,2505 mg wiegt, Intervalle (Grade) von 0,7996 ccm in $^1/_{10}$ geteilt anbringen, von denen jedes = 1 mg N ist, und würde

nach Beendigung einer Verbrennung und Abkühlung des Rohres sofort das richtige Gewicht des entwickelten Stickstoffes ablesen. Für die azotometrische Bestimmung des Ammoniakstickstoffes (mit Bromnatron) könnte man entweder dieselbe Einteilung annehmen, oder, da 1 ccm N im Normalzustande 1,520 mg NH_3 entspricht, Grade von 0,658 ccm = 1 mg NH_3 anbringen lassen. Verwendet man also z. B. 0,200 g Ammoniaksalz, so zeigt jeder Grad im ersteren Falle 0,5 Proz. N, im zweiten Falle 0,5 Proz. NH_3 direkt an.

Für Bestimmung von Calciumkarbonat in Knochenkohle, Mergel u. dgl., also als Calcimeter, entspricht jedes ccm CO_2 im Normalzustande 1,959 mg CO_2 oder 4,459 mg $CaCO_3$. Soll also z. B. ein Calcimeter für jeden Teilstrich 1 mg $CaCO_3$ anzeigen, so wird man diese in Zwischenräumen = 0,223 ccm setzen müssen. Verwendet man dann jedes Mal 0,5 g Substanz zur Analyse, so zeigt jeder Teilstrich 0,2 Prozent $CaCO_3$. (Auf die Absorption der CO_2 in der Entwickelungsflüssigkeit muß natürlich Rücksicht genommen werden, wenn diese nicht durch die Art des Entwickelungsapparates ausgeschlossen ist, wie in Fig. 54, S. 172.)

Eine solche spezielle Einteilung des Gasmeßrohres ist jedoch ganz unnötig, wenn man die in der folgenden Tabelle angeführten Gewichtsmengen zur Analyse verwendet, wo dann ein wie gewöhnlich in $^1/_{10}$ ccm eingeteiltes Rohr verwendet wird.

Die folgende Tabelle führt eine Anzahl von Substanzen auf, welche schon jetzt häufig nach gasvolumetrischen Methoden behandelt werden. Die dritte Spalte erklärt die analytische Methode; die vierte gibt das dabei entwickelte Gas an; die fünfte zeigt an, welche Gewichtsmenge der „wirksamen Substanz“ (Sp. 2), ausgedrückt in mg, je 1 ccm des entwickelten, auf 0° und 760 ccm reduzierten Gases entspricht. Wenn man zur Analyse das Hundertfache der in Spalte 5 angezeigten Menge von Substanz verwendet, so gibt je 1 ccm des entwickelten Gases die Gewichtsprozente der wirksamen Substanz direkt an. In manchen Fällen wird und muß man das Zweifache, Zehnfache u. dgl. verwenden, wo dann jedes ccm nur 0,5 bezw. 0,1 Proz. u. s. w. anzeigt.

Beim Gebrauch als Azotometer muß man unter Berücksichtigung des Umstandes, daß zu den bei der Reaktion mit Bromnatron erhaltenen Kubikzentimetern Gas 2,5 Prozente dieses Volumens wegen der Unvollständigkeit der Zersetzung („Stickstoffabsorption“) noch hinzuzuzählen sind (S. 150) und daß bei der azotometrischen Analyse folglich 1 ccm N im Normalzustande in Wirklichkeit 1,282 mg Ammoniakstickstoff oder 1,558 mg Ammoniak entspricht, zur Analyse 0,1282 bezw. 0,1558 g Ammoniaksalz verwenden, wenn 1 ccm Gas immer 1 Proz. N bezw. NH_3 anzeigen soll.

Tabelle IX

zur Berechnung der im Gasvolumeter erhaltenen Gasmengen auf wirksame Substanz.

1	2	3	4	5
Bezeichnung der analysierten Substanz	Wirksamer Bestandteil	Analysen-Methode	Entwickeltes Gas	1 ccm Gas = mg wirksamer Bestandteil
Organische Substanzen	Stickstoff	nach Dumas	N	1,2505
Ammoniaksalze	do.	durch Bromnatron	N	1,282 [1]
do.	Ammoniak	do.	N	1,558 [1]
Harn	Harnstoff	do.	N	2,952 [1]
Knochenkohle, Mergel etc.	Kohlensäure	Zersetzung m. HCl	CO_2	1,959
do.	Calciumkarbonat	do.	CO_2	4,459
Braunstein	Mangandioxyd	durch H_2O_2	O	3,8851
Chlorkalk	Chlor	do.	O	1,5788
Kaliumpermanganat	Sauerstoff	do.	O	0,7145
Chilisalpeter	Natriumnitrat	im Nitrometer	NO	3,8010
Nitrose	N_2O_3	do.	NO	1,6993
do.	HNO_3	do.	NO	2,8165
do.	Salpetersäure 36° Bé.	do.	NO	5,3175
do.	Natriumnitrat	do.	NO	3,8010
Nitroglyzerin, Dynamit etc.	Trinitroglyzerin	do.	NO	3,362
do.	Stickstoff	do.	NO	0,6272
Nitrozellulose, Pyroxylin	do.	do.	NO	0,6272

Japp (Journ. Chem. Soc. 1891, **59**, 894, vgl. Lunge, Berl. Ber. 1891, 1656 u. 3491) zeigt, daß man ohne besondere Einteilung des Gasmeßrohres durch entsprechende Stellung des Reduktionsrohres die Ablesungen derart machen kann, daß sie unmittelbar die Gewichte des gesuchten Gases ergeben. Man nehme z. B. in einem (zylindrischen) Reduktionsrohr als Einheit den Punkt 25, muß also auf 25,0 komprimieren, um die Gase auf 0° und 760 mm zu reduzieren. Da 1 ccm Stickstoff unter diesen Umständen 0,0012505 g wiegt, so bedeuten mithin 25 ccm $0{,}0012505 \times 25 = 0{,}03126$ g. Wenn man nun vor der Ablesung das Reduktionsrohr auf 31,3 ccm stellt, so wird jedes ccm im Gasmeßrohr unmittelbar 1 mg Stickstoff anzeigen.

[1]) Hier ist schon die Korrektion für die sogenannte „Absorption" des Stickstoffes (d. h. Unvollständigkeit der Reaktion) angebracht. Sie beträgt 2,5 Proz. bei den Ammoniaksalzen und 9 Proz. bei Harnstoff; vgl. S. 150.

Ich habe gezeigt (Berl. Ber. 1892, 3162), daß bei diesem Vorschlage infolge der Anwendung von nur 25 ccm zur Einstellung die Genauigkeit zu gering wird. Man kann aber Japps Vorschlag genauer ausführen, wenn man ein gewöhnliches, für diesen Fall besser von 90—150 ccm eingeteiltes Reduktionsrohr benutzt, das auf 100 eingestellt ist. Will man dann im Gasmeßrohr statt ccm gleich mg ablesen, so stellt man das Quecksilber im Reduktionsrohr auf das Litergewicht · des betreffenden Gases × 100 ccm, also

für	atmosphärische Luft	auf 129,3
-	Sauerstoff	142,9
-	Stickstoff	125,05
-	Stickoxyd	133,8.

Bei Kohlensäure = 195,9 reicht die Teilung nicht aus, darum stellt man auf 98,0 ein und rechnet jedes ccm im Gasmeßrohr = 2 mg. Man kann sogar noch weiter gehen, nämlich statt des Litergewichts des wirklich vorhandenen Gases das Gewicht der entsprechenden schließlich gesuchten Substanz zu Grunde legen. Bei der Bestimmung des bleichenden Chlors im Chlorkalk durch Wasserstoffsuperoxyd bekommt man O_2 für Cl_2; das Reduktionsrohr wird dann auf $^1/_3$ des Litergewichtes des Chlors = 105,3 eingestellt und im Gasmeßrohr dann jedes ccm = 3 mg gerechnet. Um statt CO_2 gleich $CaCO_3$ abzulesen, setzt man $\frac{195{,}9 \times 100}{44 \times 4} = 111{,}3$ und rechnet dann 1 ccm Gas = 4 mg $CaCO_3$ u. s. w.

Indessen gibt der Vorschlag von Japp, auch in der ihm hier gegebenen Erweiterung, nur selten einen Vorteil gegenüber dem auf S. 167 f. durch die Tabelle IX erläuterten, wonach man von vornherein ein solches Gewicht der Substanz zur Analyse verwendet, daß man bei Einstellung des Reduktionsrohres auf 100 am Gasmeßrohr unmittelbar Prozente der gesuchten Substanz ablesen kann.

Später sind auch von anderen Autoren Apparate konstruiert worden, durch welche Gasablesungen ohne Zuhilfenahme von Thermometer und Barometer gleich im Normalzustande geschehen können; so von Hempel (Zsch. angew. Ch. 1894, 22); Bleier (Berl. Ber. **30**, 2733 und **31**, 236); Bodländer (Zsch. angew. Ch. 1895, 49).

Es sei auch auf das Barothermoskop von F. Salomon (Zsch. angew. Ch. 1893, 376; 1894, 686) hingewiesen, an dessen Skala man das der Temperatur und dem Drucke des umgebenden Gases entsprechende Volumen direkt ablesen kann. Dieses ungemein sinnreich konstruierte Instrument, das auf dem von Salomon vorgeschlagenen neuen Thermometer-System beruht, hat sich infolge seiner ziemlich umständlichen Einstellung und des schwierigen Transports nicht in die Praxis eingeführt.

A. Wohl (Berl. Ber. **35**, 3493 und **36**, 674) beschreibt einen Apparat zur Gasvolum-Bestimmung mittels Druckmessung, wobei ein Gefäß von unveränderlichem Volum angewendet wird. Wohl u. Poppenberg (ebend. **36**, 676) dehnen dieses Verfahren im besonderen auf die Stickstoffbestimmung in Nitraten und Salpetersäureestern (Schießbaumwolle u. s. w.) aus. Die Wohlschen Apparate sind sehr sinnreich erdacht und sehr allgemeiner Anwendung fähig, ihre Beschreibung würde aber hier zu viel Raum erfordern.

Kohlensäure-Bestimmungs-Apparat.

Es sollen hier nicht Apparate zur Bestimmung der Kohlensäure in Gasgemischen behandelt werden; dies gehört zur technischen Gasanalyse. Ebensowenig behandeln wir hier die in sehr zahlreichen Formen konstruierten Apparate („Calcimeter"), bei denen die durch stärkere Säuren ausgetriebene Kohlensäure einfach durch den Gewichtsverlust des Apparates bestimmt wird, was nie mit großer Genauigkeit geschehen kann. Wir berücksichtigen hier vielmehr nur die gasvolumetrische Bestimmung von Kohlensäure, die aus festen oder flüssigen Körpern entwickelt wird.

Man kann sich hierzu des Azotometers (S. 144) oder Nitrometers (S. 150) bedienen, jedoch treten dabei besondere Schwierigkeiten durch die Löslichkeit der Kohlensäure im flüssigen Inhalte des Entwickelungsgefäßes und (beim Azotometer) im Sperrwasser des Gases auf.

Die Beseitigung der aus diesen Schwierigkeiten sich ergebenden Fehler ist von einer ganzen Anzahl von Erfindern versucht worden, teils durch Anwendung einer besonderen (nicht genannten) Sperrflüssigkeit, wie in dem patentierten Apparate von Baur (Zsch. anal. Ch. 1884, 371), der im übrigen nur ein vereinfachtes (und verschlechtertes) Azotometer vorstellt, teils durch Benutzung von Tabellen zur Korrektion der Fehler, wie in dem wesentlich in Zuckerfabriken benutzten Apparate von Scheibler und den vielfach in Zementfabriken eingeführten Apparaten von Dietrich und von Michaëlis, sowie einer Anzahl von anderen (von Rumpf, Thörner, Fuchs u a.).

Wirklich befriedigende Ergebnisse mit der gasvolumetrischen Kohlensäurebestimmung erhielt man wohl zuerst durch den Apparat von Pettersson (Berl. Ber. 1890, 1402), der die Kohlensäure zuletzt durch mittels Eisen- oder Aluminiumdraht entwickelten Wasserstoff verdrängt, die Gase über Quecksilber sammelt und die Kohlensäure durch ein Orsat-Rohr fortnimmt. Dies gelingt aber vollständig nur durch 3 bis 4 malige Wiederholung der Operation, und das Gasvolum muß dann durch Beobachtung des Thermometers und Barometers auf Normalzustand

umgerechnet werden. Dieses Verfahren war demnach für technische Laboratorien kaum geeignet.

Eine vollkommene Lösung der Aufgabe bot erst das von Lunge und Marchlewski ausgebildete Verfahren dar[1]). Ihre Methode ist am nächsten mit derjenigen von Pettersson verwandt, erreicht aber durch wesentliche Verschiedenheiten davon den Zweck mit einem einzigen Auskochen und erspart zugleich die Ablesung von Thermometer und Barometer, ja sogar jede Rechnung, indem man direkt Gewichte oder Prozente ablesen kann. Obwohl der dazu gehörige Apparat auf den ersten Augenblick ebenso kompliziert erscheint, wie andere Apparate der Art, so gestaltet sich die Arbeit damit doch höchst einfach; eine Bestimmung ist damit in wenig Minuten auszuführen und gewährt dabei eine Genauigkeit, die alle übrigen, namentlich auch alle Titrier- und gewichtsanalytischen Methoden für diesen Zweck weit übertrifft, da sie keine von deren Fehlerquellen hat.

Fig. 54 zeigt den Apparat in $^1/_6$ der natürlichen Grösse; Fig. 55 zeigt das Entwickelungskölbchen *A* in seiner verbesserten Gestalt in größerem Maßstabe ($^1/_3$). Für feste Substanzen nimmt man es nur von 30 ccm Inhalt, für Lösungen oder andere Zwecke, z. B. Kohlenstoffbestimmung im Eisen, größer und mit Aufsatz eines im ersten Falle unnötigen, kleinen Rückflußkühlers[2]).

Das Kölbchen *A* ist durch einen guten, weichen Kautschukpfropf verschlossen, durch den ein Hahntrichter *a* und ein rechtwinklig gebogenes, kapillares Seitenrohr *b* hindurchgehen. Das letztere wird durch eine 30—35 cm lange gerade Kapillare *d* mit der Seitenkapillare *e* eines Gasvolumeters *B* verbunden. Dieses besitzt dicht unter dem Hahne eine Kugel, die ca. 100 ccm faßt und unterhalb der das Rohr noch 50—60 ccm in Zehntel-ccm geteilt, enthält. Man kann auch, obwohl weniger gut, die unten beim Universal-Gasvolumeter gezeigte Form des Rohres anwenden. Der oben sitzende Glashahn *f* hat zwei schiefe Bohrungen (S. 152), wovon die eine zu dem mit *d* kommunizierenden Seitenröhrchen *e*, die andere zu dem „Absorptionsgefäß“ *E* führt, unter Vermittelung des Zweigröhrchens *g* und des Doppelbohrungshahnes *h*. *E* ist mit einer Lösung von 1 Teil Ätznatron in 3 Teilen Wasser etwas mehr als zur Hälfte gefüllt; auf seinem äußeren Schenkel sitzt ein mit Natronkalk gefülltes Röhrchen *i*. Unten kommuniziert *B* durch ein *T*-Rohr und starke Kautschukschläuche

---

[1]) Zsch. angew. Ch. 1891, 229; Vereinfachung des Entwickelungsgefäßes ebend. 1893, 395.

[2]) Man sehe über die Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl nach Lunge und Marchlewski, Stahl und Eisen, 1891, 666; 1893, 655 und 1894, 624; über diese und CO_2 aus wäßrigen Lösungen Zsch. angew. Ch. 1891, 412.

mit dem „Reduktionsrohr“ *C* (S. 159), welches unterhalb der Erweiterung eine Teilung von 100 bis 130 ccm besitzt und mit dem zugleich als Pumpe dienenden „Niveaurohr“ *D*, welches in einer und derselben Gabelklammer *l* (S. 163) mit *C* sitzt, sodaß *C* und *D* sich sowohl einzeln wie gemeinschaftlich verschieben lassen. Das System *B C D* ist mit Quecksilber gefüllt.

Fig. 54.

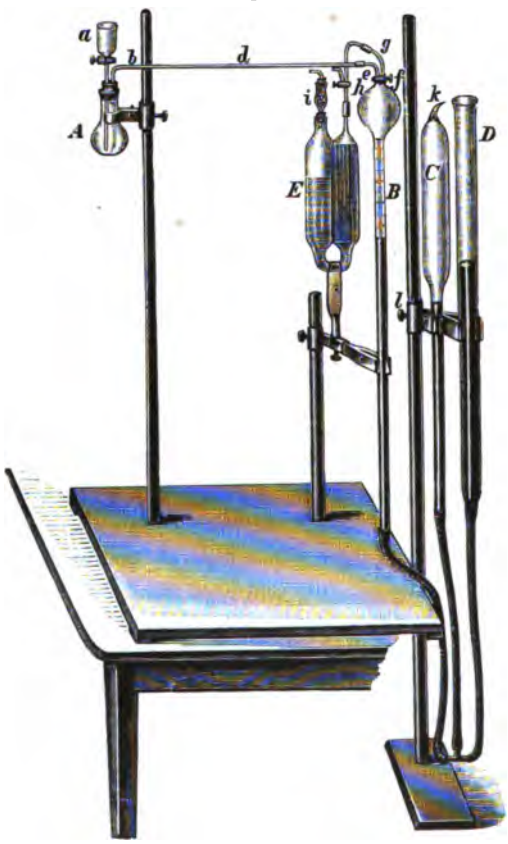


Fig. 55.

Als Reduktionsrohr wird man an Stelle des hier gezeichneten, in eine Kapillare endigenden weit besser das mit „Becherhahn“ oder mit einem Göckelschen Quecksilberhahn (S. 160) versehene wählen. Die Einstellung des Luftvolums erfolgt genau, wie es S. 160 beschrieben ist, und zwar für feuchtes Gas, wozu man also ein für allemal das Thermometer und Barometer beobachten muß. Wenn man kein Barometer zur

Hand hat, kann man in folgender Weise den Apparat selbst zum Barometer machen. Man verschließt den natürlich bis dahin noch offenen Hahn auf *C* für den Augenblick, treibt durch Heben von *D* alle Luft aus *B* aus, schließt den Hahn *f*, senkt *D* etwa um 0,5 m, um sich zu überzeugen, daß durch *f* keine Luftblasen eindringen, senkt dann *D* noch um etwa 0,3 m tiefer, sodaß das Quecksilber in *B* jetzt allerdings den Hahn verlassen muß, und mißt nun den Vertikalabstand zwischen den Quecksilberoberflächen in *B* und *D*, welcher natürlich gleich dem augenblicklichen Barometerstande ist.

Es ist zweckmäßig, alle Kautschukröhren mit Ausnahme der Verbindung zwischen *d* und *e*, welche immer wieder gelöst werden muß, mit feinem Draht dicht auf den Glasröhren zu verschnüren. Auch prüft man den Apparat zunächst durch einen blinden Versuch auf seine Luftdichtheit.

Zur Ausführung eines Versuches wird das Kölbchen *A* gereinigt und namentlich alle Säure herausgewaschen. Dann bringt man die abgewogene Substanz hinein und fügt dazu etwa 0,08 g feinsten Aluminiumdraht. (Am besten wägt man von dem vorrätigen Draht einmal 0,08 g aus, mißt die betreffende Länge, schneidet eine größere Anzahl gleich langer Stückchen ab, wickelt jedes derselben zu einem kleinen Bündel und benützt immer ein solches für jede Bestimmung. Die Menge des Aluminiums soll hinreichen, um ein wenig über 100 ccm Wasserstoff zu entwickeln.) Man setzt den Stopfen auf, verbindet *d* mit *e* und evakuiert die Luft aus *A* durch 3 bis 4 maliges Absaugen mittels möglichst tiefen Senkens von *D* und Ausstoßen der nach *B* übergetretenen Luft durch Heben von *D* bis zur Spitze unter Öffnung von *f*. Nun läßt man durch *a* einige ccm Säure (reine Salzsäure verdünnt mit dem dreifachen Volum ausgekochten Wassers) nach *A* eintreten und erwärmt mit der Spirituslampe gelinde etwa 2 Minuten. Hierauf läßt man wieder etwas Säure eintreten, erwärmt nochmals 2 Minuten und wiederholt dies nochmals. Dabei wird die Kohlensäure freigemacht, zugleich aber durch das Aluminium eine gewisse Menge von Wasserstoff entbunden, und hierdurch, sowie durch die Luftverdünnung, alle in der Flüssigkeit gelöste Kohlensäure ausgetrieben. Während dessen muß *D* immer so gestellt sein, daß das Quecksilber darin immer tiefer als in *B* steht. Wenn die Gasentwickelung zu stürmisch wird, hört man mit dem Erwärmen auf. Wenn alles Aluminium gelöst und die Flüssigkeit klar geworden ist, läßt man durch *a* so viel Säure eintreten, daß sie den Kolben *A* ganz füllt und durch *b* und *d* bis nahe an den Hahn *f* kommt, schließt *f* und wartet 10 Minuten zur Temperaturausgleichung. Während dieser Zeit kann man *A* und *d* abnehmen, für einen neuen Versuch reinigen, Substanz für diesen abwägen u. s. f. Auch bläst man bei *i* Luft nach *E* ein,

bis die Lauge durch das äußere Ansatzrohr des Hahnes *h* austritt, welchen man darauf abschließt. Nun stellt man *C* und *D* so, daß das Quecksilber in *C* auf 100 ccm und zugleich genau so hoch wie in *B* steht, liest den Stand von *B* ab, führt behufs Absorption der Kohlensäure das Gas dreimal nach *E* hin und zurück, indem man den Hahn *h* so stellt, daß *E* und *g* kommuniziert, und den Hahn *f* öffnet, läßt schließlich die Lauge wieder bis *h* steigen, stellt *C* und *D* auf das neue Volum in *B* (*C* natürlich wieder zugleich auf 100) ein und liest ab. Bei größeren Mengen von Kohlensäure wartet man auch diesmal einige Minuten zur Ausgleichung der Temperatur.

Wenn beim Erwärmen von *A* ein wenig Wasser nach *B* hinübergekommen ist, so kümmert man sich darum nicht, sondern liest in *B* vor und nach der Absorption der Kohlensäure immer bei den Quecksilberkuppen ab.

Der Unterschied der beiden Ablesungen vor und nach Behandlung mit Natronlauge = n bedeutet die ccm von Kohlensäure, reduziert auf 0° und 760 mm oder n × 1,959 mg CO_2 oder n × 4,459 mg Ca CO_3. Wenn das angewendete Gewicht der Substanz = p ist, so enthält sie $\frac{n \times 0{,}1959}{p}$ Prozent Kohlensäure oder $\frac{n \times 0{,}4459}{p}$ kohlensauren Kalk. Diese Rechnung kann man durch folgendes Verfahren ersparen, wobei man direkt Prozente abliest.

Man wägt gleich passende Gewichtsmengen der zu prüfenden Substanz ab. Will man die Prozente von Kohlensäure direkt ablesen, so wägt man ab:

bei an CO_2 reichen Substanzen . . .	0,1959 g;	1 ccm = 1 % CO_2
- - - weniger reichen Substanzen	0,3918 g;	1 - = 0,5 % CO_2
- - - armen Substanzen . . .	1,9659 g;	1 - = 0,1 %

Will man gleich Prozente von kohlensaurem Kalk ablesen, so wägt man ab:

bei reinem Kalkstein	0,1783 g;	1 ccm = 2,5 % Ca CO_3
- kalkreichen Mergeln	0,2229 g;	1 - = 2,0 % -
- kalkarmen Mergeln	0,4459 g;	1 - = 1,0 % -
- sehr wenig Karbonate enthaltenden Substanzen, Zementen etc.	2,229 g;	1 - = 0,2 % -

Beispiel.

a) Kalkreicher Mergel:

Einwage: 0,2229 g. Erste Ablesung: 145,3 ccm; zweite Ablesung (nach Absorption der CO_2): 103,7; Unterschied: 41,6, multipliziert mit 2, gibt 83,2 Proz. kohlensauren Kalk.

b) Portlandzement:

Einwage: 2,229 g. Erste Ablesung: 116,9; zweite Ablesung: 110,4; Unterschied = 6,5, multipliziert mit 0,2, gibt 1,3 Proz. kohlensauren Kalk.

Oder aber: Einwage 1,959 g. Erste Ablesung: 116,1; zweite Ablesung: 110,4; Unterschied = 5,7, multipliziert mit 0,1, gibt 0,57 Proz. Kohlensäure.

Der Apparat ist von C. Desaga, Heidelberg zu beziehen.

Universal-Gasvolumeter.

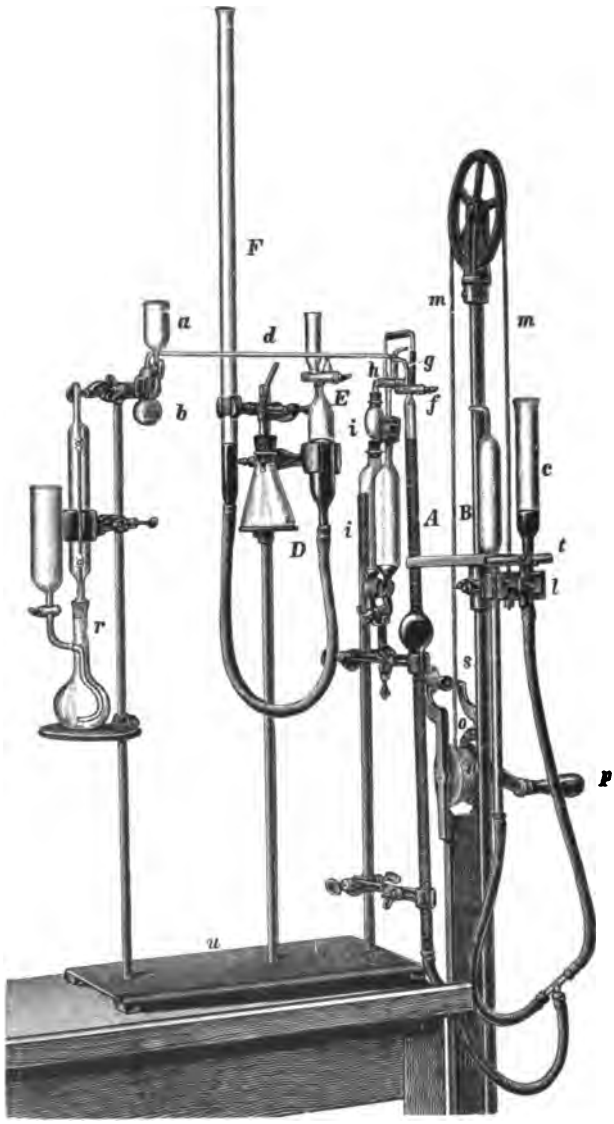
Außerordentlich erleichtert wird die Handhabung des Apparates durch das schon S. 166 erwähnte mechanische Stativ. Wir zeigen dies (abgesehen von seinem Fuße) in der Fig. 56, welche das von mir für alle hier in Betracht kommenden Arbeiten zusammengestellte Universal-Gasvolumeter darstellt. Die Teile *A* (Gasmeßrohr), *B* (Reduktionsrohr), *C* (Niveaurohr) sind ohne weiteres verständlich. *E* ist das Reaktions- oder Schüttelgefäß für Analyse von Salpeter, Dynamit etc. (S. 164) mit seinem Niveaurohr *F*. *D* ein Anhängefläschchen (S. 156). Die Teile *a* bis *i* dienen für Kohlensäurebestimmung (S. 170 ff.) und haben dieselbe Bedeutung wie in Fig. 54, S. 172. Das mechanische Stativ gestattet eine grobe Einstellung der Gabelklammer *l* mittels des Stahldrahtseiles *m*, das sich auf einer Trommel *n*, versehen mit Spiralfurche und einer in ein Zahnrad eingreifenden Sperrklinke *o*, vermittelst der Kurbel *p* aufwickelt. Mit 5 bis 6 Drehungen der Kurbel bringt man die Klammer mühelos von der höchsten in die tiefste Stellung (z. B. beim Evakuieren). Beim Heben wirkt die Sperrklinke *o*, beim Senken wirft man diese mittelst einer kleinen, in der Figur sichtbaren Handhabe zurück, wobei sie an einen Stift anschlägt. Die feine Einstellung der Klammer *l* wird durch die am Gestell der Seiltrommel befestigte Spannvorrichtung *s* bewirkt, indem das Drahtseil *m* durch eine Schraube mehr oder weniger von seiner natürlichen Stellung nach vorn gedrückt wird; man kann dadurch leicht auf $^1/_{10}$ eines Zehntel-ccm einstellen.

Selbstverständlich kann man jede der beiden Röhren, das Reduktionsrohr *B* oder das Niveaurohr *C*, in der Gabelklammer *l* auf- und niederbewegen, was ja vor jedem Versuche zur genauen Einstellung erforderlich ist; eine sehr große Verschiebung ist selten notwendig, da man das Reduktionsrohr in der Regel schon annähernd auf 100 ccm eingestellt hält und mit dem Niveaurohr gemeinschaftlich auf- und niederbewegt.

Behufs der feinen Einstellung ist das in den Berl. Ber. 1891, 3948 beschriebene Einstellungslineal (S. 162) mit Wasserwage *t* in einem Vorsprunge der Klammer *l* eingesteckt, in dem es durch eine Stellschraube

festgehalten wird; das Lineal reicht seitlich bis zu dem Gasmeßrohre *A* hinüber.

Fig. 56.



Das Gasmeßrohr *A* ist so beschaffen, daß es für jede Klasse von Operationen brauchbar ist. Es faßt im ganzen 140 ccm (150 ccm wäre

noch besser, gibt aber eine etwas unbequeme Länge); die Teilung geht oben von 0 bis 30 (in $^1/_{10}$ ccm), dann kommt eine Kugel und unterhalb dieser wieder die Teilung von 100 bis 140 ccm. Man kann also kleine Gasmengen im oberen und größere im unteren Teile ablesen; die Menge der zu analysierenden Substanz wird sich stets so wählen lassen, daß das Gas nicht gerade zwischen 30 und 70 ccm ausmacht. Durch diese Einrichtung erreicht man es, daß selbst größere Gasmengen mit Genauigkeit gemessen werden können.

Das Gasmeßrohr *A* ist zwar in seinen beiden Klammern beweglich, wird aber in der Regel nicht bewegt, da die Klammer *l* alles Nötige besorgt.

Das mechanische Stativ mit allem Zubehör ist von C. Desaga in Heidelberg oder Albert Jöge in Zürich zu beziehen.

Allgemeine Bemerkung über Gasmeßapparate.

Es sollte unnötig sein, auch hier, wie S. 53 zu betonen, daß man unbedingt nur richtige Apparate zur Gasmessung anwenden darf, also entweder eine Kalibrierung derselben selbst vornehmen oder von kompetenter Seite geeichte Apparate brauchen sollte. Bei der eigentlichen Gasanalyse kommt es ja meist nur darauf an, daß die als ccm bezeichneten Teile einander gleich sind. Bei den gasvolumetrischen Bestimmungen dagegen müssen diese den wirklichen ccm entsprechen, da man ja von der Gasmessung auf ein Gewicht schließt. Man muß bei der Justierung der Gefäße achten: 1. auf die Adhäsion der Sperrflüssigkeit. Für Quecksilber ist diese = 0; bei Wasser und wässerigen Flüssigkeiten, auch Petroleum etc. kommt sie aber in Betracht. 2. Auf die Meniskus-Korrektion, die nicht nur bei verschiedenen Flüssigkeiten ungleich ist, sondern auch beim Einwägen von Wasser oder Quecksilber in solche Gefäße, die sich beim Gebrauche in umgekehrter Stellung (das geschlossene Ende nach oben) befinden, berücksichtigt werden muß. Göckel betont daher mit Recht, daß Gasmeßapparate stets hinter dem Prozent- oder ccm-Zeichen noch Vermerke wie: „Kor. f. H_2O“ oder „Kor. f. Hg“ tragen sollten. Vgl. Chemiker-Ztg. 1902, No. 15.

Geeichte Gasmeßapparate aller Art mit Prüfungsschein werden von Dr. Heinrich Göckel, Berlin W., Königgrätzerstr. 19, geliefert. Die amtliche Normal-Eichungs-Kommission befaßt sich zur Zeit noch nicht mit Beglaubigung dieser Gefäße.

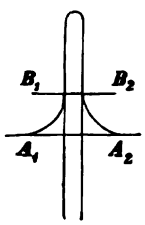
I. Aräometrie.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten spielt in der chemischen Industrie eine außerordentlich große Rolle. Sie geschieht fast ausschließlich durch Aräometer, neben denen das Pykno-

meter, die Westphalsche Wage u. s. w. (die hier als bekannt vorausgesetzt werden) nur ausnahmsweise zur Anwendung kommen. Allerdings sollte jedes Fabriklaboratorium mindestens einen dieser Apparate besitzen, um seine Aräometer kontrollieren zu können, bei denen besonders da, wo in erster Linie auf Billigkeit gesehen wird, unglaublich viel geringe und ganz irreführende Ware vorkommt.

Genauer als die meisten anderen Kontrollmethoden ist es, wenn man die dazu bestimmten Flüssigkeiten in einem geprüften Literkolben abwägt, wozu die Wage allerdings eine Genauigkeit von mindestens 0,1 g besitzen sollte, und alsdann das so bestimmte spezifische Gewicht mit den zu prüfenden Aräometern untersucht, unter Benutzung der für deren Reduktion auf das spez. Gewicht vorhandenen Tabellen (s. u.). Selbstverständlich muß hierbei dieselbe Temperatur innegehalten werden, für die die Aräometer geeicht sind. Die Aräometer dürfen weder fettig oder sonst beschmutzt noch naß sein, ehe man sie einsenkt; sie müssen vorsichtig in die Flüssigkeit eingesenkt werden und die Ablesung muß von unten in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels, also bei $A_1 A_2$, Fig. 57, nicht bei $B_1 B_2$ geschehen.

Fig. 57.



H. Göckel (Zsch. angew. Ch. 1898, 867) macht mit großem Rechte darauf aufmerksam, daß man auf den Aräometern (wie auch bei Pyknometern) nicht nur die Temperatur angeben solle, bei der sie benutzt werden sollen, sondern auch diejenige des Wassers, welche als Volumeinheit zu Grunde gelegt ist, also $\frac{15^0}{15^0}$ oder $\frac{15^0}{4^0}$ oder $\frac{15^0}{0^0}$.

Aräometer, welche direkt die spezifischen Gewichte anzeigen, sind für „leichte" Flüssigkeiten, d. h. solche unter dem spez. Gewicht 1,0, nicht selten in Gebrauch und verdienen es noch mehr zu sein, gegenüber der Vielfältigkeit der Skalen nach Baumé, Beck u. s. w. Oberhalb 1,0 werden sie in Fabriken so gut wie gar nicht angewendet. Es ist sehr zu bedauern, daß das Fleischersche Densimeter, dessen Zahlen immer Vielfache von 0,01 vorstellen und sich durch einfaches Vorsetzen von 1 in die wirklichen spezifischen Gewichte verwandeln, sich fast gar nicht in den praktischen Gebrauch eingeführt hat. 7^0 D. bedeutet ganz einfach 1,07; 25^0 D = 1,25 u. s. w.

Die Densimeter-Grade sind etwas groß. Aus diesem Grunde hat man (lange vor Fleischer) in England das Twaddell-Aräometer eingeführt, dessen Grade die Hälfte der Bedeutung des Densimeters haben, also = 0,005 sind, mit Vorsetzung von 1. So ist also z. B. 7^0 Tw. = 1,035; 20^0 Tw. = 1,100; 100^0 Tw. = 1,500 u. s. w. Man braucht demnach gar keine Tabelle zur Vergleichung mit den wirklichen spezifischen

Gewichten, und es kann nie die geringste Unsicherheit darüber bestehen, was ein Grad Twaddell bedeutet. Es ist eigentümlich, daß dieses ebenso rationelle wie praktische Aräometer, das gewöhnlich auf 6 Spindeln verteilt wird, in dem sonst in Bezug auf Maße und Gewichte so konservativen und unpraktischen Großbritannien ausschließlich herrscht, während die Nationen des europäischen Festlandes, die alle (außer Rußland) zum metrischen Maß und Gewicht übergegangen sind, trotz aller Bemühungen sich noch nicht dazu verstanden haben, ein wirklich rationelles Aräometer, sei es das Twaddellsche oder das Densimeter, einzuführen. Am schlimmsten ist es in Amerika, wo man die unpraktischen englischen Maße und Gewichte, aber nicht das Twaddellsche, sondern das Baumé-Aräometer benutzt und wo man, wohl um einem fühlbaren Bedürfnisse abzuhelfen, in den letzten Jahren gar eine von allen anderen abweichende Baumé-Skala eingeführt hat!

In Deutschland, Frankreich und den anderen Industrieländern (außer England) ist es im Verlaufe der letzten Generation ein wenig besser geworden, insofern heut alle übrigen Aräometer fast ganz aus dem Gebrauche verschwunden sind und dasjenige von Baumé allgemeine Herrschaft gewonnen hat. Das will aber noch nicht viel sagen, denn kein Mensch kann mit Bestimmtheit sagen, was die Baumé schen Grade eigentlich bedeuten. Ursprünglich stellte man die Spindeln dadurch her, daß man den Punkt, bis zu dem sie in reinem Wasser einsinken, $= 0^0$, denjenigen, bis zu dem sie in 10 proz. Kochsalzlösung bei 17,5° einsinken, $= 10^0$ setzte, den Zwischenraum in 10 gleiche Teile teilte und diese „Grade" nach oben hin in gleicher Weise fortsetzte, sodaß also der von jedem Grade eingenommene Höhenraum immer derselbe ist, während die spezifischen Gewichte sich in ganz anderen Verhältnissen ändern. Schon dies führte zu Übelständen, denn das benutzte Kochsalz war wohl selten rein und trocken, und das spez. Gewicht einer 10 proz. Lösung daher ziemlich schwankend. Gerlach hat es für 14° R. = 1,07311 bestimmt und daraus (Dingl. Journ. **198**, 315) eine Tabelle zur Vergleichung der Baumé schen Grade mit den spez. Gewichten berechnet. Ob solche Aräometer nach Gerlach heut noch im Handel vorkommen, bleibe dahingestellt; schon ihre niederen Grade stimmen nicht genau mit den üblichen, und bei den höheren kommen ganz unerträgliche Unterschiede heraus. So müßte z. B. 66° B. nach Gerlach das spez. Gewicht 1,8171 bedeuten, dem bei Schwefelsäure ein Gehalt von 89,5 % H_2SO_4 entsprechen würde, während der Käufer von 66 grädiger Säure mindestens 93 % H_2SO_4 verlangt und dem Verkäufer die Anwendung eines Gerlachschen Aräometers geradezu als Betrug anrechnen würde.

Im Laufe der Zeit hatte sich die Praxis herausgebildet, die Spindeln an dem Punkte, wo sie bei 14° R. in „englischer" Schwefelsäure

(d. h. einer solchen von 93—95 % H_2SO_4) einsanken, mit 66° zu bezeichnen und den Raum zwischen diesem Punkte und 0° in 66 gleiche Teile zu teilen. Aber was sollte man unter „englischer Schwefelsäure" verstehen? Mit reiner Säure hat man gewiß nie gearbeitet; schon der Umstand, daß 66° B. meist = 1,842 gesetzt wird, erweist dies, denn reine Schwefelsäure kann dieses Gewicht bei 14° R. nie erreichen, auch nicht am Punkte ihrer größten Dichte (97½ Proz. H_2SO_4). Dazu kam noch die Unsicherheit über den Prozentgehalt. Alle möglichen Arten von Baumé-Aräometern fanden sich im Handel vor, und große Streitigkeiten entstanden daraus. Dieser Unsicherheit suchte Kolb in Frankreich vor etwa 25 Jahren durch die Konstruktion eines „rationellen" Baumé-Aräometers abzuhelfen, dessen Grade nach einer an sich ganz richtigen physikalischen Betrachtung abgestuft waren, nämlich der folgenden:

Wenn ein Aräometer in Wasser bis 0°, in der Flüssigkeit D vom Vol.-Gewicht d bis n° einsinkt, so haben beide verdrängte Flüssigkeitsvolumina je das Gewicht G des Aräometers. Also:

Gewicht des vom Aräometer verdrängten Wasservolumens = G,
Gewicht des gleichen Volumens der Flüssigkeit D = d G,
Gewicht des durch n Skalenteile verdrängten Wassers = n,
Gewicht des gleichen Volumens der Flüssigkeit D = d n.

Um d n unterscheiden sich die Gewichte d G und G, also

$$d\,G - G = n\,d;\ \text{folglich: } d = \frac{G}{G - n} \text{ und } G = \frac{n\,d}{d - 1}.$$

Wenn nach J. Kolb der Punkt, bis zu welchem das Aräometer in Schwefelsäure vom Vol.-Gewicht 1,842 bei 15° einsinkt, mit 66 bezeichnet wird, so erhält man für G die Zahl 144,3; man hat also

$$d = \frac{144{,}3}{144{,}3 - n}.$$

Aus den Zahlen für das Vol.-Gew. einer 10proz. Kochsalzlösung (v) leiten sich folgende Formeln ab:

	v	Flüssigkeit schwerer als Wasser	Flüssigkeit leichter als Wasser
bei 12,5° . . .	1,073596	$d = \frac{145{,}88}{145{,}88 - n}$	$d = \frac{145{,}88}{135{,}88 + n}$
bei 15° . . .	1,073350	$d = \frac{146{,}3}{146{,}3 - n}$	$d = \frac{146{,}3}{136{,}3 + n}$
bei 17,5° . . .	1,073110	$d = \frac{146{,}78}{146{,}78 - n}$	$d = \frac{146{,}78}{136{,}78 + n}$

Das Kolbsche Aräometer basiert auf einem ungenauen Volumgewicht für reine Schwefelsäure, nämlich 1,842, kommt aber doch dem Usus der Praxis namentlich für die höheren Grade weit mehr entgegen als das auf der 10proz. Kochsalzlösung basierende (gewöhnlich das „Gerlachsche" genannt). Allerdings ist es nicht einmal in Kolbs eigenem Vaterlande, Frankreich, irgend allgemein angenommen; weit allgemeiner (namentlich wohl auch durch die Befürwortung und Benutzung von seiten des Verfassers) in Deutschland. Daneben finden sich aber noch zwei andere ganz ebenso „rationelle" Baumé-Aräometer, nämlich das holländische, dessen Formel ist: $d = \frac{144}{144 - n}$, und das noch weiter davon abweichende, von den amerikanischen Fabrikanten vereinbarte nach der Formel: $d = 145 - \frac{145}{d}$.

Daß unter diesen Umständen die deutsche Normal-Eichungs-Kommission keine Baumé-Aräometer eichen will, ist sehr erklärlich. Im folgenden (S. 182) seien die drei wichtigsten Baumé-Skalen mit den betreffenden spez. Gewichten zusammengestellt, die amerikanische nach Chem. Trade Journal 2, 183[1]).

Von anderen Aräometern seien noch folgende angeführt:

Bei Cartiers Aräometer entspricht der Punkt 21 dem 22. Baumé-schen Grade auf dem Instrument für Flüssigkeiten leichter als Wasser. Von diesem Punkte auf- und abwärts gelten aber 16° Baumé gleich 15° Cartier.

Beck bezeichnet an seinem Aräometer den Punkt mit 0, bis zu welchem es in reinem Wasser, mit 30 denjenigen, bis zu welchem es in einer Flüssigkeit von 0,850 Vol.-Gew. einsinkt. Dreißigstel dieser Länge werden als Grade von 0 auf- und abwärts aufgetragen.

Baumés Aräometer für leichtere Flüssigkeiten als Wasser wird so hergestellt, daß der Punkt, bis zu welchem die Spindel in eine Lösung von 1 T. Kochsalz in 9 T. Wasser einsinkt, mit 0, derjenige, bei welchem dieselbe sich in reinem Wasser einstellt, mit 10 bezeichnet wird. Die so gewonnenen Grade werden nach oben und unten hin fortgesetzt.

---

[1]) Während der Korrektur dieses Bogens kommt mir Heft V der Wissenschaftlichen Abhandlungen der Kaiserlichen Normal-Eichungs-Kommission zu, in dem auf S. 123 u. 124 eine Vergleichung der Dichten bei $\frac{15^0}{4^0}$ mit dem „rationellen" Aräometer zu finden ist, die hier nicht mehr einzufügen geht und die später bei dem Abschnitte „Schwefelsäure" gegeben werden wird.

Vergleichung verschiedener Baumé-Aräometer für schwere Flüssigkeiten mit dem Volumgewichte.

Grade	Rationelles Aräometer $d = \frac{144{\cdot}3}{144{\cdot}3 - n}$	Baumé-sches Aräometer nach Gerlach	Amerika-nisches Aräometer	Grade	Rationelles Aräometer $d = \frac{144{\cdot}3}{144{\cdot}3 - n}$	Baumé-sches Aräometer nach Gerlach	Amerika-nisches Aräometer
1	1·007	1·0068	1·005	34	1·308	1·3015	1·309
2	1·014	1·0138	1·011	35	1·320	1·3131	1·317
3	1·022	1·0208	1·023	36	1·332	1·3250	1·334
4	1·029	1·0280	1·029	37	1·345	1·3370	1·342
5	1·037	1·0353	1·036	38	1·357	1·3494	1·359
6	1·045	1·0426	1·043	39	1·370	1·3619	1·368
7	1·052	1·0501	1·050	40	1·383	1·3746	1·386
8	1·060	1·0576	1·057	41	1·397	1·3876	1·395
9	1·067	1·0653	1·064	42	1·410	1·4009	1·413
10	1·075	1·0731	1·071	43	1·424	1·4134	1·422
11	1·083	1·0810	1·086	44	1·438	1·4281	1·441
12	1·091	1·0890	1·093	45	1·453	1·4421	1·451
13	1·100	1·0972	1·100	46	1·468	1·4564	1·470
14	1·108	1·1054	1·107	47	1·483	1·4710	1·480
15	1·116	1·1138	1·114	48	1·498	1·4860	1·500
16	1·125	1·1224	1·122	49	1·514	1·5012	1·510
17	1·134	1·1310	1·136	50	1·530	1·5167	1·531
18	1·142	1·1398	1·143	51	1·540	1·5325	1·541
19	1·152	1·1487	1·150	52	1·563	1·5487	1·561
20	1·162	1·1578	1·158	53	1·580	1·5652	1·573
21	1·171	1·1670	1·172	54	1·597	1·5820	1·594
22	1·180	1·1763	1·179	55	1·615	1·5993	1·616
23	1·190	1·1858	1·186	56	1·634	1·6169	1·627
24	1·200	1·1955	1·201	57	1·652	1·6349	1·650
25	1·210	1·2053	1·208	58	1·671	1·6533	1·661
26	1·220	1·2153	1·216	59	1·691	1·6721	1·683
27	1·231	1·2254	1·231	60	1·711	1·6914	1·705
28	1·241	1·2357	1·238	61	1·732	1·7111	1·727
29	1·252	1·2462	1·254	62	1·753	1·7313	1·747
30	1·263	1·2569	1·262	63	1·774	1·7520	1·767
31	1·274	1·2677	1·269	64	1·796	1·7731	1·793
32	1·285	1·2788	1·285	65	1·819	1·7948	1·814
33	1·297	1·2901	1·293	66	1·842	1·8171	1·835

Folgende Tabelle gibt eine Vergleichung der Grade für leichte Flüssigkeiten bei der Temperatur 12,5°.

Grade Baumé, Cartier u. Beck	Baumé	Cartier	Beck	Grade Baumé, Cartier u. Beck	Baumé	Cartier	Beck
	Vol.-Gew.	Vol.-Gew.	Vol.-Gew.		Vol.-Gew.	Vol.-Gew.	Vol.-Gew.
0	—	—	1·0000	36	0·8488	0·8489	0·8252
1	—	—	0·9941	37	0·8439	0·8387	0·8212
2	—	—	0·9883	38	0·8391	0·8336	0·8173
3	—	—	0·9826	39	0·8343	0·8286	0·8133
4	—	—	0·9770	40	0·8295	—	0·8095
5	—	—	0·9714	41	0·8249	—	0·8061
6	—	—	0·9659	42	0·8202	—	0·8018
7	—	—	0·9604	43	0·8156	—	0·7981
8	—	—	0·9550	44	0·8111	—	0·7944
9	—	—	0·9497	45	0·8066	—	0·7907
10	1·0000	—	0·9444	46	0·8022	—	0·7871
11	0·9932	1·0000	0·9392	47	0·7978	—	0·7834
12	0·9865	0·9922	0·9340	48	0·7935	—	0·7799
13	0·9799	0·9846	0·9289	49	0·7892	—	0·7763
14	0·9733	0·9764	0·9239	50	0·7849	—	0·7727
15	0·9669	0·9695	0·9189	51	0·7807	—	0·7692
16	0·9605	0·9627	0·9139	52	0·7766	—	0·7658
17	0·9542	0·9560	0·9090	53	0·7725	—	0·7623
18	0·9480	0·9493	0·9042	54	0·7684	—	0·7589
19	0·9420	0·9427	0·8994	55	0·7643	—	0·7556
20	0·9359	0·9363	0·8947	56	0·7604	—	0·7522
21	0·9299	0·9299	0·8900	57	0·7565	—	0·7489
22	0·9241	0·9237	0·8854	58	0·7526	—	0·7456
23	0·9183	0·9175	0·8808	59	0·7487	—	0·7423
24	0·9125	0·9114	0·8762	60	0·7449	—	0·7391
25	0·9068	0·9054	0·8717	61	—	—	0·7359
26	0·9012	0·8994	0·8673	62	—	—	0·7328
27	0·8957	0·8935	0·8629	63	—	—	0·7296
28	0·8902	0·8877	0·8585	64	—	—	0·7265
29	0·8848	0·8820	0·8542	65	—	—	0·7234
30	0·8795	0·8763	0·8500	66	—	—	0·7203
31	0·8742	0·8707	0·8457	67	—	—	0·7173
32	0·8690	0·8652	0·8415	68	—	—	0·7142
33	0·8639	0·8598	0·8374	69	—	—	0·7112
34	0·8588	0·8545	0·8333	70	—	—	0·7083
35	0·8538	0·8491	0·8292				

NB. Wenn der Gehalt einer Flüssigkeit an einer gelösten Substanz durch Bestimmung des Volumgewichts ermittelt werden soll, so ist vor allem die Bedingung zu erfüllen, daß die Art sämtlicher Bestandteile bekannt ist und nicht fremde auf das Volumgewicht einwirkende Stoffe

vorhanden sind. Es muß also erforderlichenfalls eine qualitative chemische Prüfung vorausgehen.

In größeren Fabriken wird es sich entschieden lohnen, die Aräometer für den Betrieb durch Vergleichung mit Normal-Aräometern zu kontrollieren, die die wirklichen spez. Gewichte zeigen und aus einer zuverlässigen Quelle stammen. Wo größere Genauigkeit verlangt wird, muß man die spez. Gewichte auf eine größere Reihe von Spindeln (bis 19) verteilen.

Gustav Müller in Ilmenau suchte dies durch Konstruktion eines „Differential-Aräometers" zu vermeiden, vermittels gläserner Gewichte, wodurch der Wert der Spindelgrade in bestimmter Weise verändert wird (vgl. die Beschreibung des Erfinders P. Fuchs, Zsch. f. angew. Chem. 1898, 505). Die von mir bezogenen Instrumente dieser Art haben sich aber nicht als brauchbar erwiesen.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Körper bedient man sich der Volumenometer von Schumann (Zsch. anal. Ch. **28**, 1887), Michaëlis, Thörner u. a. m. (vgl. später bei der Zementanalyse).

Eine sehr einfache und schnelle Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten geschieht häufig mittels Wägen des aus einer genauen Pipette ausfließenden Inhaltes derselben. Selbstverständlich wird man die Flüssigkeit vorher auf die gewünschte Temperatur bringen. Riiber (Chem.-Ztg. 1903, 94) beschreibt diese altbekannte und ganz selbstverständliche Methode von neuem. Das einzig Neue dabei ist, daß er die Flüssigkeit in der Pipette selbst wägt, die zu diesem Zwecke von der Spitze bis zur Marke im Halse genau 20 ccm faßt (also nicht auf Auslaufen eingestellt ist). Genauere Resultate soll man mittels Pipetten erhalten, die mit einem Weinhold-Dewarschen evakuierten Luftmantel umgeben sind, deren Justierung und Handhabung aber nicht so einfach ist.

Mit dem Namen: „Aräo-Pyknometer" bezeichnet Aug. Eichhorn in Dresden ein Instrument zur Bestimmung des spez. Gewichtes kleiner Mengen von Flüssigkeiten (D. R. P. 49683). Es ist ein Aräometer, welches zwischen seinem Belastungskörper und der Spindel eine mit Glasstöpsel versehene Hohlkugel trägt, die 10 ccm faßt und mit der zu wägenden Flüssigkeit vollständig gefüllt wird. Wenn man nun das Instrument in einen mit destilliertem Wasser von 17,5° C. gefüllten Zylinder taucht, so kann man das spez. Gewicht direkt an der Skala ablesen.

In vielen Industrien sind schon längst spezielle Aräometer im Gebrauche gewesen, wie Alkoholometer, Saccharimeter, Acetometer u. s. w., die z. T. sogar amtlich geeicht werden. Weniger im Gebrauche sind analoge Instrumente für die aräometrische Untersuchung von Mineralsäuren, Alkalien und Salzen. Neuerdings werden auch solche, nach den

zuverlässigsten Tabellen mit besonderer Sorgfalt angefertigt, von Gustav Müller in Ilmenau in den Handel gebracht (Chem.-Ztg. 1898, 104). Ausführliche Temperatur - Korrektionstafeln für diese Aräometer (für Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Ammoniak) gibt P. Fuchs (Zsch. f. angew. Ch. 1898, 745); weitere Tabellen für eine größere Zahl von Flüssigkeiten und Lösungen derselbe (eb. S. 909). Bei „Schwefelsäure" werden wir die Tabellen der Kais. Normal-Eichungs-Kommission erwähnen.

Der II. Internationale Kongreß für angewandte Chemie zu Paris hat nach dem Jahresb. f. chem. Technol. 1896, 1167 folgende Bestimmungen für Aräometer aufgestellt:

1. Die Skalen enthalten entweder die spez. Gewichte oder Grade nach Baumé, Brix, Balling etc. Die Beziehung dieser Grade auf die spez. Gewichte wird durch eine internationale Kommission festgesetzt.

2. Für Flüssigkeiten von verschiedenen kapillaren Eigenschaften sind tunlichst gesonderte und demgemäß bezeichnete Aräometer zu verwenden; wenn nicht, sind entsprechende Korrekturen vorzunehmen.

3. Die Ablesung soll in der Regel an der Schnittlinie des Flüssigkeitsspiegels mit dem Aräometer stattfinden, ohne Berücksichtigung des dort entstehenden Meniskus (vgl. S. 178, Fig. 57). In undurchsichtigen Flüssigkeiten, wo dies nicht angeht, sollen die Ablesungen eines nicht unter gleichen Bedingungen justierten Aräometers auf eine dem wirklichen Flüssigkeitsstande entsprechende Ablesung reduziert werden.

4. Die Aräometer sollen mit einem Celsius-Thermometer versehen sein, dessen Skala den Eispunkt enthalten muß.

5. Um festzustellen, daß die im Innern des Instrumentes befindliche Skala ihre Lage nicht ändert, soll an einem Ende des Stengels eine Strichmarke so angebracht werden, daß sie sich mit dem Grenzstrich der Skala deckt.

6. Die Gesamtfehler eines Aräometers sollen nicht mehr als den Betrag des kleinsten Teilabschnittes der Skala ausmachen.

Göckel (V. Int. Kongr. f. angew. Chem.; Zsch. ang. Ch. 1903, 562) macht darauf aufmerksam, daß auf den Aräometern nicht nur eine Angabe der Gebrauchstemperatur, sondern auch der Temperatur des zur Vergleichung dienenden Wassers enthalten sein sollte, sowie darüber, ob sich die spezifischen Gewichte auf Normaldruck (76) oder auf den luftleeren Raum (0) beziehen. Die deutsche Normal-Eichungs-Kommission bezieht bei Aräometern die Angaben auf Wasser größter Dichte und Normaldruck, also $\frac{15^0}{4^0}$ (76). Dagegen sind die Senkkörper der Mohrschen (Westphalschen etc.) hydrostatischen Wage fast immer auf $\frac{15^0}{15^0}$ (76)

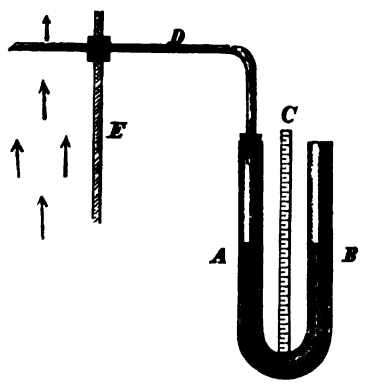
justiert, können also gar nicht mit den amtlich geeichten Aräometern stimmen. Aräometer sollten auch stets den Vermerk tragen, ob die Ablesung in der Ebene des Flüssigkeitsspiegels oder an der höchsten Stelle des kapillaren Wulstes erfolgen solle. Auch Pyknometer sollen immer in obiger Weise genau bezeichnet werden.

K. Zug- und Druckmessung.

(Manometer und Anemometer.)

Die Aufgabe, in einem Gasstrome den Druck zu messen, unter welchem er steht, wird in der Technik sehr häufig gestellt. Wir beschäftigen uns hier nicht mit der Messung hoher Drucke (oder Minderdrucke), die in die Maschinenbaulehre gehört, sondern nur mit derjenigen kleiner Druckdifferenzen, wie sie bei Kaminen, Gasgeneratoren, in Schwefelsäurekammern und bei anderen technischen Operationen häufig vorkommen. Oft läßt sich eine solche Operation nur durch ständige Messungen dieser Art rationell führen. Entweder begnügt man sich mit der Beobachtung der am Instrumente auftretenden Unterschiede im Druck, oder man gründet darauf eine Berechnung der Geschwindigkeit des Gasstromes und der in einer bestimmten Zeit durch das System hindurchgehenden Gasmengen.

Fig. 58.



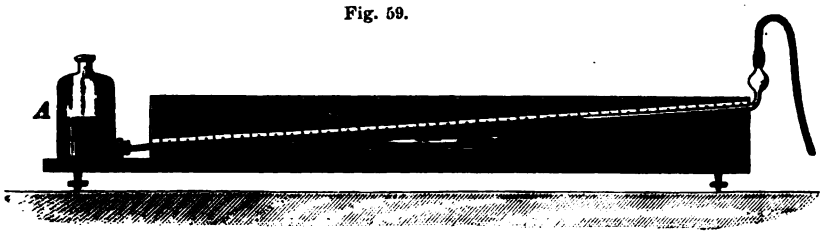
Instrumente, welche einfach statische Druckunterschiede zwischen zwei benachbarten Räumen, gewöhnlich zwischen dem Innern eines Apparates und der atmosphärischen Luft, messen, nennt man Manometer. Wenn sie dynamische Unterschiede messen, also die Gasgeschwindigkeit direkt angeben, so sennt man sie Anemometer. Von letzteren betrachten wir nur diejenigen, welche auf dem Manometerprinzip begründet sind, und überlassen die Theorie des Gegenstandes den Lehrbüchern der Physik und Mechanik.

Die einfachsten und für manche Zwecke schon hinreichenden Manometer für kleine Druckunterschiede sind gläserne U-Röhren, Fig. 58, mit Maßstab *C*, deren einer Schenkel *A* durch das Rohr *D*, welches die Wand *E* durchbricht, in das Innere des jenseits herrschenden Gasstromes hineinragt, während *B* nach der äußeren Luft hin offen ist. Wenn der Druck auf der linken Seite stärker ist als auf der rechten,

so wird die Flüssigkeit in *B* höher stehen, im umgekehrten Falle diejenige in *A*.

Manometer mit senkrechter Röhre, wie das in Fig. 58 gezeichnete, sind zu wenig empfindlich für Zugmessungen, da z. B. einer Wasserdruckhöhe von 0,1 mm schon eine Zuggeschwindigkeit von 1,23 m per Sekunde entspricht. Das einfachste Mittel, um die Messungen so kleiner Druckunterschiede genauer zu machen, ist das von Péclet angewendete Manometer mit geneigter Seitenröhre, Fig. 59. Es besteht aus einem weiten Gefäß *A*, an das sich ein schwach geneigtes Seitenrohr *B* mit einer ihm parallel laufenden Skala anschließt. Das zur Befestigung beider dienende senkrechte Brett ist auf einem mit Stellschrauben versehenen horizontalen Brette befestigt, und die Wasserwage *C* dient zur genauen Einstellung ins Niveau, worauf der Winkel, den *B* mit der Horizontale

Fig. 59.



bildet, leicht zu bestimmen ist. Die Flüssigkeit (Wasser oder wegen der viel geringeren Reibung besser Alkohol) nimmt in *B* einen sehr langen Meniskus an, dessen Krümmung bei einem Rohrdurchmesser von 2—3 mm sich senkrecht zur oberen Wölbung des Rohres stellt, sodaß man sehr leicht ablesen kann. Bei einer Neigung des Rohres von $^1/_{25}$ zeigt jedes mm an der geneigten Röhre eine Druckdifferenz von 25 mm Höhe in *A* an. Da man an der Skala leicht $^1/_2$ mm ablesen kann, so kann man leicht Drucke von nur 0,02 mm messen.

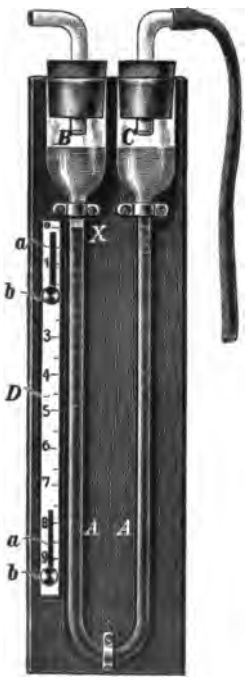
Man wendet viel lieber Alkohol an, weil dieser weit schneller als Wasser zu seiner ursprünglichen Lage zurückkehrt. Natürlich muß man die Drucke entsprechend dem spez. Gewichte des Alkohols korrigieren. Bei Alkohol von 0,800 spez. Gew. z. B. entspricht 1 mm nur 0,8 mm Wasserdruck.

Vor jeder Ablesung muß man durch Neigen des Instrumentes das Innere des Rohres *B* oberhalb der Flüssigkeit befeuchten.

Da die Reduktion der Ablesungen auf Vertikaldruck durch die Neigung von *B* nur dann mit der Wirklichkeit übereinstimmt, wenn die Röhre *B* eine absolut richtige innere obere Wölbung hat, was bei Glasröhren selten zutrifft, so ist es vorzuziehen, das Gefäß *B* so zu wählen, daß man seinen inneren Durchmesser genau messen kann, und die Skala

auf *B* empirisch zu graduieren, indem man mittels einer Pipette hintereinander bestimmte gleiche Mengen Flüssigkeit eingießt und die Stellung in *B* notiert. Da man leicht berechnen kann, um welche Höhe die Flüssigkeit in *A* bei jeder Pipettenfüllung gestiegen ist, so ergibt sich die Multiplikation dieser Größe auf der Skala von *B* durch die Beobachtungen.

Fig. 60.



Es kommt viel darauf an, an welcher Stelle des Gaskanals das diesen mit dem Manometer verbindende Rohr steht, und in welchem Winkel zur Gasrichtung. Der statische Druck wird nur dann richtig abgelesen werden, wenn die Mündung des Verbindungsrohres senkrecht auf der Richtung des Gasstromes steht (wie in Fig. 58). Der Druck ist aber ein verschiedener an verschiedenen Stellen des Querschnittes der Gasleitung.

Auf anderem Wege sucht denselben Zweck einer genaueren Ablesung der Drucke das Differential-Manometer zu erreichen. Eine Form desselben ist der Segersche Zug- und Druckmesser, Fig. 60 (zu haben bei der Redaktion der Tonindustriezeitung, Berlin).

Ein aus einem kalibrierten Glasrohr gebildetes U-Rohr *A* läuft an seinen oberen Enden in zwei gleichweite größere Glasröhren *B* und *C* aus. Die kommunizierende Röhre *B A C* ist auf einem Brett befestigt, welches außerdem eine mit dem einen Schenkel parallel liegende, durch Schlitze *a a* und Stellschrauben *b b* verstellbare Skala *D* trägt. Die kommunizierende Röhre ist mit zwei sich nicht mischenden Flüssigkeiten von nahezu gleichem spezifischen Gewicht derart gefüllt, daß ihre Berührungsstelle in der Nähe des Nullpunktes der Skala liegt.

Als Flüssigkeiten zur Füllung können beispielsweise verwendet werden: Wasser und Anilinöl, oder Solaröl und verdünnter Weingeist, von denen je eine Flüssigkeit am besten gefärbt wird. Der Apparat wird in der Nähe der Beobachtungsstelle an die Wand gehängt und bei Messung eines Überdruckes über die Atmosphäre der mit einem Pfropfen und Glasrohr versehene Schenkel *B*, bei Messung eines Niederdruckes aber der Schenkel *C* durch Kautschuk-, Glas- oder Metallröhren in Verbindung mit dem Raum gebracht, in welchem die Druckdifferenz beobachtet werden soll. Der andere Schenkel kommuniziert mit der Atmosphäre.

Ist der Apparat senkrecht angebracht und die Skala durch Verschieben in ihren Schlitzen so gestellt, daß ihr Nullpunkt auf die Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten fällt, und wird der eine Schenkel mit einem Feuerzuge, einer Gas- oder Windleitung u. s. w. in Verbindung gebracht, so wird eine geringe Niveauverschiebung der Flüssigkeiten in den beiden weiteren Gefäßen *B* und *C* herbeigeführt. Die Niveauverschiebung wird in vergrößertem Maßstabe markiert durch eine Verschiebung der Berührungsstelle der beiden sich nicht mischenden Flüssigkeiten in der engen Röhre *A* und zwar im Verhältnis der Querschnitte des weiteren Gefäßes und der engeren Röhre.

Es sei beispielsweise das Querschnittsverhältnis der Röhre *A* und der Gefäße *B* und *C* wie 1 : 20; dann wird eine Senkung des Flüssigkeitsspiegels in *B* um 1 mm eine Verschiebung des Punktes *x* um 20 mm herbeiführen, sodaß sehr geringe Niveaudifferenzen deutlich sichtbar gemacht werden können.

Die Teilung der am Apparate angebrachten Skala ist entweder für relative Vergleiche eine empirische, oder aber für genauere Messungen auf Wasserdruck in Millimetern bezogen. Der Abstand der Teilstriche berechnet sich in letzterem Falle aus den Querschnittsverhältnissen der Röhre *A* und der Gefässe *B* und *C* und den spezifischen Gewichten der zur Füllung benutzten Flüssigkeiten.

Der Apparat ist um so empfindlicher und genauer, je größer das Verhältnis des Querschnitts der oberen Gefäße zu dem der engeren kommunizierenden Röhre ist, und je weniger die spezifischen Gewichte der zur Füllung verwendeten Flüssigkeiten von einander abweichen.

Auf demselben Prinzipe beruht das Differenzialanemometer von A. König (zu beziehen von Dr. H. Geißlers Nachfolger Fr. Müller in Bonn), Fig. 61. Hier sind die beiden Rohrschenkel konzentrisch in einander angeordnet, was die Ablesung erleichtert. Es wird eine weiße (Mineralöl) und eine rote (gefärbter Alkohol) Flüssigkeit beigegeben. Die Füllung erfolgt, indem man den inneren Glaskörper entfernt, mittels einer Pipette, ohne Beschmutzung der Wände, ca. 10 cmm der roten Flüssigkeit einführt, bis sie bei *a* steht, und dann die farblose Flüssigkeit vorsichtig, ohne die rote aufzurühren, bis *b* daraufschichtet. Nun führt man das innere, außen mit Gummischlauch versehene Glasrohr bis *c* ein, saugt, bis die helle Flüssigkeit bis *d* aufgestiegen ist, hält die Saugöffnung mit der Zunge verschlossen, schiebt das innere Rohr vollständig ein und gibt dann die Öffnung frei. Zur Einstellung auf die Marke bläst man vorsichtig oben hinein, bis ein paar Tropfen der farblosen Flüssigkeit unten in die rote austreten, beobachtet, ob die Grenze (Marke) zwischen beiden bei *e* steht, und setzt das Einblasen fort, bis dies erreicht ist. Sollte die Grenze zu hoch gekommen sein, so muß

man die innere Röhre bis *e* herausziehen, wieder durch Ansaugen auf $^3/_4$ füllen und wie bei der Neufüllung verfahren. Die genaue Einstellung auf den Nullpunkt der Skala erfolgt nach dem Einstellen in das Stativ durch Verschiebung eines Knopfes. Das Instrument, ebenso die Reserve-Flüssigkeiten, dürfen nie dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt werden. Eine etwaige Reinigung des Apparates ist durch Ausspülen mit konzentrierter Schwefelsäure, Waschen mit Wasser und sorgfältiges Trocknen auszuführen. Da die Marke mit der Temperatur steigt oder fällt, so muß man sie jedesmal vor einer Beobachtung auf 0° einstellen; am besten schaltet man vorher einen Dreiweghahn ein, der für gewöhnlich so steht, daß die äußere Luft mit dem Inneren des Apparates kommuniziert, also die Marke auf 0° steht, stellt für jede Beobachtung durch Vierteldrehung des Hahnes die Verbindung mit dem zu untersuchenden Raum her und stellt den Hahn dann wieder gleich zurück.

Fig. 61.

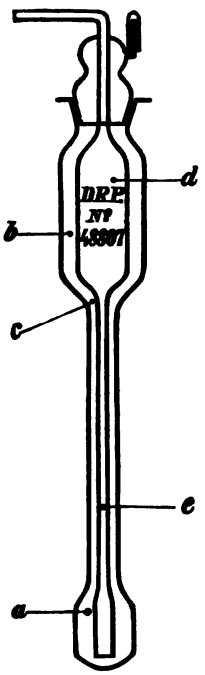
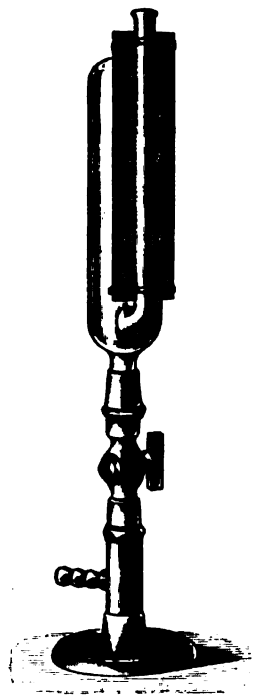


Fig. 62.



Ich habe dieses Instrument beim Gebrauche recht gut und sogar bequemer als das von Seger gefunden.

Auf einem ähnlichen Prinzip beruht der Gasmesser von Langen, modifiziert von Lux (J. f. Gasb. 1890, 217; 1891, 288), nämlich darauf, daß bei kommunizierenden Röhren von ungleichem Querschnitte bei einer Störung des Gleichgewichtes durch einseitigen Druck die Fall- bezw. Steighöhen sich umgekehrt verhalten wie die Querschnitte. Bei großen Unterschieden in den Querschnitten kann man die Änderung in dem weiten Rohre außer Betracht lassen und die Druckhöhe nur in dem engen Rohre messen. Fr. Lux in Ludwigshafen liefert 5 Abänderungen für niedere und höhere Drucke und für Zug. Das Instrument (Fig. 62) ist sehr bequem, aber für ganz feine Druckunterschiede nicht berechnet.

Aus dem vom Manometer angezeigten Drucke kann man auch die Geschwindigkeit des Gasstromes berechnen. Nach Péclet (Ser, Physique industrielle I, 249) ist die Formel für die Geschwindigkeit eines Gasstroms bei schwachen Überdrucken E:

$$V = 396\ \varphi \sqrt{\frac{E}{E+B}\ \frac{1+at}{\delta}},$$

wo E die Wasserdruckhöhe im Manometer B gleich der dem Barometerstand b entsprechenden Wasserhöhe (also 13,59 b), t die Temperatur und δ die Dichte des Gases ist. Der Wert φ ändert sich nach der Form der Ausströmungsöffnung.

Beispielsweise ist für atmosphärische Luft bei 0° und einem Barometerstand von 760 mm (also B = 10,334 m) die Geschwindigkeit V bei folgenden Werten von E (in Metern):

E	1	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,00001 m
V	117,61	38,763	12,283	3,895	1,232	0,38952 m

Also bringt $^1/_{100}$ mm Überdruck schon eine Geschwindigkeit von fast 0,4 m per Sekunde hervor.

Für Löcher in dünnen Wänden ist $\varphi = 0{,}65$, für zylindrische Ausströmungsöffnungen = 0,83, für konvergierende konische Öffnungen je nach dem Winkel 0,83 bis 0,65, für sich erst ein wenig kontrahierende, dann nach außen erweiternde konische Öffnungen bei den folgenden Winkeln α (Fig. 63):

Wert von α	0°	1°	3°	5°	7°	9°	20°	30°	50°
- - φ	1,00	1,24	1,70	2,25	2,45	1,95	1,30	1,18	1,05

Das Maximum liegt also bei 7° und ist 4 mal so groß wie die Ausströmungsgeschwindigkeit aus einer Öffnung in einer dünnen Wand.

Für den uns am meisten interessierenden Fall, wo wir ein Manometer anwenden, das sich durch ein zylindrisches Verbindungsrohr in das Innere eines Gasstromes mit einer zu dessen Richtung senkrecht stehenden Mündung fortsetzt, können wir $\varphi = 1$ setzen, d. h. die oben in m ausgedrückten Geschwindigkeiten direkt annehmen. Immerhin ist zu beachten, daß die Geschwindigkeit an verschiedenen Stellen des Gaskanal-Querschnittes sehr ungleich ist und wir durch mehrfache Änderung der Stellung des Rohres D (Fig. 58, S. 186), d. h. Hinein- und Hinausschieben desselben, einen mittleren Wert zu ermitteln suchen müssen, wenn wir die Menge der bewegten Gasmasse durch Multiplikation aus der Geschwindigkeit mit dem Querschnitt des Gaskanals ermitteln wollen.

Das dynamische Prinzip der Druckdifferenzmessung wird nach Péclet in der Art ausgeübt, daß man beide Schenkel des Manometers mit dem Gasstrome in Berührung bringt, aber die Mündung des einen

Verbindungsrohres senkrecht zur Zugrichtung, die andere durch eine Umbiegung parallel in derselben Richtung gehen läßt. Man mißt also hier nicht den Unterschied des Druckes gegenüber dem der atmosphärischen Luft, sondern denjenigen zwischen dem statischen und dynamischen Drucke innerhalb des Gasstromes selbst, was eine sehr feine Messung ergibt und zur direkten Ermittelung der Geschwindigkeit des Gasstromes dienen kann. Für diesen Zweck hat Fletcher ein Anemometer konstruiert, das von mir verbessert und vereinfacht worden ist (Fig. 64)[1]). Vermittels eines Korkes sind zwei Glas- oder Messingröhren *a* und *b* luftdicht in ein entsprechendes Loch des Kanales oder Schornsteines, in welchem man die Geschwindigkeit des Gasstromes messen will, eingeführt, sodaß ihre

Fig. 63.

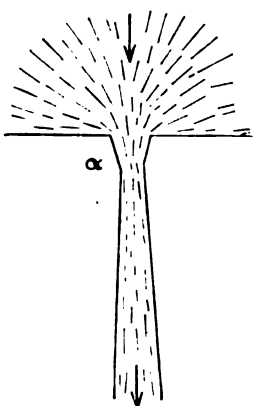
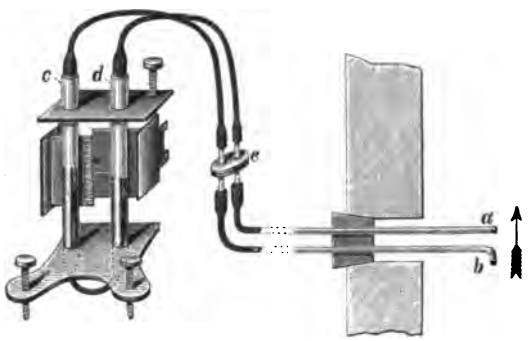


Fig. 64.



Enden um ein geringes weniger als ein Sechstel des Durchmessers des Kanales von dessen innerer Wandung abzustehen kommen. Das gerade endende Rohr *a* muß möglichst senkrecht zur Zugrichtung stehen; das Rohr *b* muß so stehen, daß der Gasstrom in dessen gekrümmtes Ende gerade hineinbläst. Diese Röhren kommunizieren mittels Kautschukschläuchen mit dem U-Rohre *c d*, welches halb mit Äther gefüllt ist. Der Luftstrom bewirkt in *a* eine Luftverdünnung durch Ansaugen, in *b* eine Verdichtung durch Hineinblasen; folglich steigt der Äther in *c* und sinkt in *d*. Die Niveau-Differenz der Äthersäulen in *c* und *d* wird mittels einer Millimeter-Skala und eines Nonius gemessen. Wenn man das Umschaltungsstück *e* um 180° dreht, kommt *a* in Kommunikation mit *d* und *c* mit *b;* jetzt soll eine Niveau-Differenz in entgegengesetzter Richtung, aber genau gleich der zuerst beobachteten, entstehen, was zur Kontrolle der Beobachtung dient.

[1]) Zu haben bei Mechaniker P. Hermann, Zürich.

Die nachstehenden Tabellen dienen zur Berechnung der Zuggeschwindigkeit aus den am Anemometer gemachten Ablesungen.

I. Tabelle zur Reduktion der am Äther-Anemometer beobachteten Niveau-Differenzen auf Zuggeschwindigkeit.

Die Spalte a enthält die beobachtete Niveau-Differenz in mm, b die Zuggeschwindigkeit in Metern, bei einer Schornsteintemperatur von 15° (reduziert aus der in Lunges Soda-Industrie I, 316 ff., in englischem Maß gegebenen Tabelle).

a mm	b m	a mm	b m	a mm	b m	a mm	b m	a mm	b m	a mm	b m
0·1	0·575	1·4	2·040	2·7	2·833	5·0	3·855	10·0	5·452	19·0	7·515
0·2	0·771	1·5	2·111	2·8	2·885	5·2	3·931	10·5	5·586	20·0	7·710
0·3	0·944	1·6	2·181	2·9	2·935	5·4	4·006	11·0	5·718	21	7·900
0·4	1·090	1·7	2·248	3·0	2·986	5·6	4·080	11·5	5·846	22	8·086
0·5	1·205	1·8	2·313	3·2	3·077	5·8	4·152	12·0	5·972	23	8·268
0·6	1·341	1·9	2·376	3·4	3·179	6·0	4·223	12·5	6·095	24	8·446
0·7	1·442	2·0	2·438	3·6	3·271	6·5	4·395	13·0	6·216	25	8·620
0·8	1·560	2·1	2·498	3·8	3·361	7·0	4·561	13·5	6·334	30	9·443
0·9	1·636	2·2	2·557	4·0	3 448	7·5	4·721	14·0	6·450	35	10·199
1·0	1·724	2·3	2·615	4·2	3·569	8·0	4·876	15·0	6·677	40	10·903
1.1	1·808	2·4	2·671	4·4	3·616	8·5	5·026	16·0	6·896	45	11·565
1·2	1·889	2·5	2·726	4·6	3·698	9·0	5·172	17·0	7·108	50	12·190
1·3	1·966	2·6	2·779	4·8	3·777	9·5	5·314	18·0	7·314		

II. Tabelle zur Korrektur der bei verschiedenen Temperaturen gemachten Beobachtungen der Zuggeschwindigkeit.

In der Spalte a ist die im Schornstein herrschende Temperatur, in b die Zahl angegeben, mit welcher man die in der Spalte b der Tabelle I. gefundene Zahl multiplizieren muß, um die wirkliche Geschwindigkeit des Gasstromes zu ermitteln.

a t° C	b	a t° C	b	a t° C	b	a t° C	b	a t° C	b	a t° C	b
— 10	1·046	18	0·995	42	0·956	66	0·922	140	0·835	260	0·735
— 5	1·036	20	0·991	44	0·953	68	0·919	150	0·825	270	0·728
0	1·027	22	0·988	46	0·950	70	0·916	160	0·815	280	0·721
2	1·022	24	0·985	48	0·947	75	0·912	170	0·806	290	0·715
4	1·020	26	0·981	50	0·944	80	0·903	180	0·797	300	0·709
6	1·016	28	0·978	52	0·941	85	0·899	190	0·788	320	0·697
8	1·012	30	0·975	54	0·938	90	0·890	200	0·780	340	0·685
10	1·009	32	0·972	56	0·935	95	0·884	210	0·772	360	0·676
12	1·005	34	0·968	58	0·933	100	0·878	220	0·764	400	0·654
14	1·003	36	0·965	60	0·930	110	0·867	230	0·756	450	0·631
15	1·000	38	0·962	62	0·927	120	0·856	240	0·749	500	0·603
16	0·998	40	0·959	64	0·924	130	0·845	250	0·742		

L. Wärmemessung.

Dieser Gegenstand kann im vorliegenden Handbuche nur kurz behandelt werden. Ausführliches darüber möge man in den Lehrbüchern der Physik nachsehen; auch sei dafür empfohlen F. Fischers Chemische Technologie der Brennstoffe (1880—1897) und der Abschnitt „Pyrometrische Bestimmungen“ in Posts Chemisch-technischer Analyse (I, 57 ff.[1]). Man vgl. auch in diesem Bande den Abschnitt „Ton“.

Wir können für unseren Zweck die Wärmemessung einteilen in Thermometrie und Pyrometrie. Die erstere umfaßt Temperaturen, die noch mit dem Quecksilberthermometer gemessen werden können, die letztere die darüber liegenden. In neuester Zeit kann der Technik auch die Aufgabe gestellt werden, so niedrige Temperaturen zu messen, daß das Quecksilber- oder Weingeistthermometer dafür ausgeschlossen ist.

Für thermometrische Zwecke bedient man sich in der Technik so gut wie ausschließlich der Quecksilberthermometer, seltener der nur für Temperaturen bis ca. 50° brauchbaren und dabei nicht genauen Weingeistthermometer. Mit gewöhnlichen Quecksilberthermometern kann man höchstens bis 300° arbeiten, da in der Nähe des Siedepunktes des Quecksilbers (360°) die ohnehin unvermeidliche Veränderung des Glasgefäßes zu stark wird. Doch kann man vermittels Füllung des oberen Raumes mit Stickstoff, namentlich wenn dies unter Druck geschieht, und durch Auswahl passender Glassorten Quecksilberthermometer herstellen, die man sogar bis 550° brauchen kann, und die trotz ihres hohen Preises und ihrer Zerbrechlichkeit in Fabriken vielfach in Gebrauch sind. Übrigens kann man sehr lange Thermometer in aufrechter Stellung, bei denen die hohe Quecksilbersäule entsprechenden Druck ausübt, bis 360° und darüber benutzen.

Die Herstellung der Thermometer wird hier nicht beschrieben, da sie von den Chemikern doch immer käuflich bezogen werden. Auch ihre Prüfung nach physikalischen Methoden wird in technischen Laboratorien kaum vorgenommen; man kann sich damit begnügen, ein oder mehrere im physikalischen Reichsinstitut geprüfte Thermometer anzuschaffen und die für den praktischen Gebrauch bestimmten Instrumente damit zu vergleichen. Bei Thermometern, die längere Zeit höheren Temperaturen ausgesetzt waren, ist dies allerdings sehr nötig. Auch auf Korrekturen für den nicht erwärmten Teil der Skala läßt man sich in Fabriken meist

[1]) Dieser Abschnitt ist von Weinhold geschrieben, dessen Name, wie der aller übrigen Mitarbeiter jenes Werkes, nur auf dem beim Binden wegfallenden Umschlage als Verfasser desselben genannt ist.

nicht ein, weshalb auch dieser Gegenstand den oben genannten Quellen überlassen bleibt.

Für technische Zwecke muß man häufig besondere Formen von Thermometern herstellen lassen, namentlich solche, bei denen das Gefäß von dem die Skala tragenden Teile ziemlich weit entfernt ist; auch gebogene Röhren u. dgl. müssen öfters angewendet werden. Das Gefäß und die Röhre müssen öfters durch Umhüllung gegen mechanische Beschädigungen oder Springen durch plötzliche Erhitzung geschützt werden. Wenn dies durch ein durchbrochenes Metallrohr u. dgl. geschehen kann, so wird das Thermometer in Flüssigkeiten immer noch die Temperatur annähernd richtig angeben; wenn man aber ein nicht durchbrochenes Schutzrohr anwenden muß, so wird die angezeigte Temperatur immer zu niedrig sein, selbst wenn man, wie dies immer geschehen sollte, den leeren Raum des Schutzrohres mit Quecksilber, Kupferspänen u. dgl. anfüllt. Umwicklung des in den erwärmten Raum hineinragenden Teiles mit Asbestschnur gewährt einigen mechanischen Schutz, macht aber das Thermometer viel weniger empfindlich.

Fig. 65.

Weinhold macht die sehr zweckmäßige Empfehlung, in zweifelhaften Fällen sich durch Einführung eines Stückchens Blei an den Ort, wo das Thermometergefäß zu stehen kommen soll, davon zu überzeugen, daß die Temperatur nicht zu hoch für ein Quecksilberthermometer ist; d. h. unter dem bei 323° liegenden Schmelzpunkt des Bleies. Das eingeführte Stück Blei darf auch nach längerer Zeit noch keine Erweichung an den Rändern zeigen.

Weinhold empfiehlt ferner in Fällen, wo man nicht jeden Augenblick eine Ablesung vornehmen oder kleine rasch verlaufende Schwankungen beobachten muß, die Anwendung eines Hilfskörpers, Fig. 65, aus Gußeisen oder Kupfer mit schräg eingebohrter Höhlung *h* und durchbohrtem Knopf *k*, den man an einem durch den Knopf gesteckten Draht durch eine passende Öffnung in den betreffenden Zugkanal u. dgl. einführt, nachdem man die Höhlung *h* zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt hat. Man läßt ihn 10—15 Minuten an dem betreffenden Orte, zieht ihn rasch heraus und senkt sofort ein vorher nahe auf die richtige Temperatur angewärmtes kleines Thermometer in die Höhlung *h*. Die Ablesung geschieht, sobald das Thermometer auf seinen höchsten Punkt gestiegen ist und wieder zu fallen beginnt.

Vorrichtungen zur selbsttätigen Meldung der Temperatur (in Trockenräumen u. dgl.) nach einer entfernten Stelle, die immer auf elektrischer Leitung beruhen, beschreibt Fischer a. a. O. S. 25 ff., 316 und 602.

Ein Registrierthermometer, das an einem entfernten Orte wirken kann, ist z. B. das von Hallensleben, D. R. P. 73 911 (bei Fischer Seite 603.)

Für die Pyrometrie sind hauptsächlich folgende Verfahren in praktischem Gebrauche:

1. Bis höchstens 550° kann man nach S. 194 noch Quecksilberthermometer verwenden, welche besonders lang oder unter Druck mit Stickstoff gefüllt sind u. dgl.

Kühn (Chem.-Ztg. 1903, 54) macht darauf aufmerksam, daß für Fabrikgebrauch bestimmte bis 550° gehende Thermometer, die häufig mehrere Meter lang sind, für eine bestimmte Eintauchtiefe justiert und nur für diese gebraucht werden sollten. Sie können nach längerem Gebrauche bis 30° zu hoch oder um 50—200° zu tief zeigen — ersteres, wenn sie nicht nach der Anfertigung genügend künstlich „gealtert" waren, das Quecksilbergefäß sich also zusammengezogen hat, letzteres, wenn sich das Glas aufgeblasen hat. Dies kann bei unrichtiger Eintauchtiefe durch Überhitzung des Glases geschehen, die man nicht bemerkt, weil eben eine ganz falsche Temperatur angezeigt wird. Bei Temperaturen über 500° sollte stets Jenaer Verbrennungsröhren-Glas und eine bestimmte Eintauchtiefe vorgeschrieben werden. Will man Thermometer auf andere Eintauchtiefen verwenden, so muß man eine entsprechende Faden-Korrektur anbringen.

Analog sind die statt des Quecksilbers mit einer leichtflüssigen Legierung von Kalium und Natrium gefüllten Thermometer, die aber recht teuer und dabei sehr zerbrechlich sind.

2. Die Ausdehnung fester Körper wird namentlich in Form von Metall-Pyrometern benutzt (ausf. bei Fischer S. 4 und 312). Eines der am meisten, namentlich in England, verwendeten und bis 900° brauchbaren ist dasjenige von Gauntlett und Desbordes (von Schäffer und Budenberg, Magdeburg, zu beziehen), bei dem der Unterschied in der Ausdehnung eines schmiedeeisernen und eines kupfernen Rohres beobachtet wird. Häufig benutzt man eine Kombination von Graphit (der als nicht durch Wärme ausdehnbar angesehen wird) und Metall, wie bei dem in Deutschland früher am meisten verbreiteten Graphitpyrometer von Steinle & Hartung, das bis 1200° graduiert ist.

Da die Längenausdehnung der Metalle sich bei öfterer und längerer Erhitzung ändert, so ist kein einziges der auf diesem Prinzip beruhenden Pyrometer zuverlässig, und sie müssen jedenfalls öfters mit einem Normalinstrument verglichen werden.

3. Die Ausdehnung von Dämpfen und der dadurch entstehende Druck wird benutzt in dem Thalpotasimeter von Klinghammer, einem engen, unten geschlossenen, oben S-förmig gebogenen Rohre, dessen kurzer Schenkel völlig, der lange zu $^2/_3$ mit einer entsprechenden Flüssigkeit

gefüllt ist, deren Dampfdruck am Manometer gemessen wird und dadurch die Temperatur anzeigt. Für Temperaturen von — 65 bis + 12,5° dient als Füllung flüssige Kohlensäure, für — 10 bis + 100° Schwefligsäureanhydrid, für + 35 bis 120° wasserfreier Äther, für 100—226° destilliertes Wasser, für 216—360° hochsiedende Petroleumöle, für 357—780° Quecksilber.

4. Luftpyrometer, d. h. solche, bei denen der durch Ausdehnung der Luft entstehende Druck gemessen wird, gibt es in großer Zahl (vgl. Fischer S. 32, 318, 596). Die von den Physikern gebrauchten Instrumente sind viel zu subtil für technische Zwecke; aber auch für solche sind spezielle Luftpyrometer konstruiert worden, von denen diejenigen von Wiske (D.R.P. 9681), F. Fischer (Zsch.f. angew. Chem. 1890, 591), Knöfler (D. R. P. 40081 und 43603) und Heisch und Folkard (J. Soc. Chem. Ind. 1886, 634; Fischer a. a. O. S. 597) erwähnt sein mögen.

Eine eigene Art von Luftpyrometern sind diejenigen, bei denen der Druckunterschied zwischen gewöhnlicher und erhitzter Luft gemessen wird, wie in dem Instrument von Wiske (D. R. P. 10065) und dem von Wiborgh (D. R. P. 43958; Verbesserung desselben beschrieben in „Stahl und Eisen" 1891, 915; bei Fischer a. a. O. S. 598). Das letztere ist mit einer Korrektur für Barometer- und Thermometerstand versehen und gibt recht genaue Anzeigen, bedarf aber für jede Beobachtung einer besonderen, wenn auch sehr einfachen Manipulation, so daß es nicht zu kontinuierlichen Ablesungen geeignet ist.

Ebenfalls zu den Luftpyrometern gehört dasjenige von Victor Meyer und Riddle (Berl. Ber. 1893, 2449 u. 3100; 1894, 3129), bei dem die Luft aus einem erhitzten Platingefäß durch Salzsäuregas verdrängt und nach dessen Absorption gemessen wird.

5. Temperaturbestimmungen durch Beobachtung des Schmelzens von Metalllegierungen wurden zuerst von Prinsep 1828 gemacht und von vielen anderen wiederholt (vgl. Fischer a. a. O. S. 41, 323.) Auch sind spezielle dafür geeignete Apparate konstruiert worden. Für höhere Temperaturen benutzt man, außer reinem Silber und Gold, Legierungen dieser beiden Metalle mit einander und mit Platin in verschiedenen Verhältnissen, deren Schmelzpunkte u. a. durch Erhard und Schertel (Fischer a. a. O. S. 43) und Holborn und Wien (ebend. S. 607), Violle u. a. bestimmt worden sind. Es wird hier von genaueren Angaben darüber abgesehen, da der Techniker sich die für diese (oft sehr bequeme) Methode dienenden Legierungen nie selbst darstellen, sondern sie von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. beziehen wird.

6. Die Veränderung von Tonkörpern durch Schwinden wird in dem ältesten Pyrometer, demjenigen von Wedgwood, benutzt, welches aber völlig unbrauchbar selbst für ganz rohe Messungen ist.

Ganz anders steht es mit den von Seger 1886 (Fischers Jahresb. 1886, 545; 1887, 30) eingeführten Normalkegeln, kleinen Tetraëdern aus ganz bestimmten Tonmischungen, deren Schmelzen zur Temperaturmessung benutzt wird. Diese Methode ist von Cramer und Hecht (ebend. 1892, 640; 1895, 747; Fischers Brennstoffe S. 604) noch erweitert worden und gehört heut zu den in der Technik (in erster Linie in der Keramik, aber auch sonst) am allermeisten angewendeten. Man kann diese Normalkegel in 58 Nummern, welche Temperaturen von 590°—1850° umfassen, von der Königlichen Porzellanmanufaktur in Berlin oder dem Laboratorium für Tonindustrie, Berlin, Kruppstraße 6, beziehen.

Diese Kegel sind mit eingeprägten Nummern versehen, und man setzt einige derselben, entsprechend den zu erwartenden Temperaturen, in bestimmter Reihenfolge auf einer Chamotteplatte an eine Stelle des Ofens, die man von außen beobachten kann. Man überzeugt sich dann, bis zu welcher Nummer die Kegel im Ofen schmelzen; als Endpunkt dabei gilt es, wenn die wegen ihrer dünnen Form immer zuerst erweichende Spitze, die sich nach einer Seite krümmt, so weit niedergegangen ist, daß sie die Unterlage berührt. Der Schmelzpunkt des letzten Kegels, welcher noch diese Erscheinung zeigt, wird als die Temperatur bezeichnend angenommen.

Hecht gibt (Tonindustrie-Ztg. 1896, No. 18) für jede Kegelnummer die chemische Zusammensetzung und die für ihren Schmelzpunkt durch Vergleichung mit dem Le Chatelierschen elektrischen Pyrometer geschätzte Temperatur. Da der Techniker so oft darauf Rücksicht zu nehmen hat, so folge hier die Angabe der den Segerschen Kegeln entsprechenden Temperaturen.

Kegel-Nummer	Temperatur	Kegel-Nummer	Temperatur	Kegel-Nummer	Temperatur	Kegel-Nummer	Temperatur	Kegel-Nummer	Temperatur
022	590	010	950	3	1190	15	1430	27	1670
021	620	09	970	4	1210	16	1450	28	1690
020	650	08	990	5	1230	17	1470	29	1710
019	680	07	1010	6	1250	18	1490	30	1730
018	710	06	1030	7	1270	19	1510	31	1750
017	740	05	1050	8	1290	20	1530	32	1770
016	770	04	1070	9	1310	21	1550	33	1790
015	800	03	1090	10	1330	22	1570	34	1810
014	830	02	1110	11	1350	23	1590	35	1830
013	860	01	1130	12	1370	24	1610	36	1850
012	890	1	1150	13	1390	25	1630		
011	920	2	1170	14	1410	26	1650		

Kochs und Seyfert (Zsch. angew. Chem. 1901, 721) geben „schätzungsweise" Vergleichungen der Temperaturen mit den Schmelzpunkten von Seger-Kegeln, die für die höheren Grade ziemlich stark von den Hechtschen Werten nach oben abweichen, aber kaum denselben Grad von Zuverlässigkeit beanspruchen dürften. Heraeus (Chem.-Ztg. 1902, Rep. S. 303) bestimmte die Schmelzpunkte von Seger-Kegel 36 = 1785°; 37 = 1800°; Korund = 1865°.

Zum Niederschmelzen von Kegel 26 sind die höchsten, bisher in technischen Ofenanlagen (abgesehen von elektrischen Öfen) nur vereinzelt erreichten Temperaturen erforderlich; zu gleicher Zeit entspricht dieser Kegel dem Schmelzpunkt derjenigen Tone, die man als die niedrigst schmelzenden „feuerfesten" Materialien ansehen kann. Die bis zur Platinschmelzhitze hinaufreichenden Kegel 27—36 dienen namentlich zur Bestimmung der Feuerfestigkeit von Tonen etc.

7. Optische Erscheinungen sind mehrfach zur Pyrometrie benutzt worden (Fischer a. a. O. S. 45, 324, 607), in roherer Weise durch Beobachtung der Glühfarbe und Vergleichung mit einem Normalglase, oder genauer mit Zuhilfenahme des Spektroskops oder Polariskops. In Frankreich wird in der Tat die „lunette pyrométrique" von Le Chatelier nicht selten benutzt, aber an irgend welche Genauigkeit wie Zuverlässigkeit ist dabei nicht zu denken. Vgl. besonders Fischer S. 608 ff.

Hempel hat einen Spektralapparat konstruiert, durch den man hohe Temperaturen mit Benutzung des Umstandes messen soll, daß bei einem und demselben Körper die Länge des Spektrums mit der Temperatur wechselt (Zsch. angew. Ch. 1901, 237.)

Das optische Pyrometer von Wanner (ebend. 1902, 715[1]) beruht auf der photometrischen Vergleichung des polarisierten Lichtes einer kleinen elektrischen Glühlampe und der Lichtquelle. Das Instrument ist wie ein Fernrohr gestaltet und leicht zu handhaben; es kann für die Schätzung von Temperaturen über 1500° gute Dienste leisten, wo das Instrument von Le Chatelier versagt, und dient namentlich auch besser als dieses, um die Temperaturen an Stellen eines Ofens zu beobachten, die von der Wandung etwas weiter entfernt sind. Das Instrument ist sehr zu empfehlen.

Walter Feld (Chem. Ind. 1903, 256) hat ausgedehnte Versuche mit dem Wannerschen Pyrometer gemacht, das er sehr empfiehlt, und gibt genaue Verhaltungsregeln für dessen Gebrauch.

8. Akustische Erscheinungen. Das Thermophon von Warren und Wipper (Fischers Jahresb. 1896, 1164) benutzt den

[1]) Zu beziehen von Dr. R. Hase, Hannover.

Umstand, daß man bei der Wheatstoneschen Brücke den Punkt, wo die Widerstände gleich werden, durch ein Telephon erkennen kann, also ganz wie beim Siemensschen Pyrometer (s. u.).

Ganz anderer Art ist das Thermophon von Wiborgh (D. R. P. 84034, 1895.) Er stellt Patronen her, bestehend aus einem explosiven Körper mit einer feuerfesten, schlechtleitenden Umhüllung. Je nach der Explosionstemperatur des Körpers, der Dicke der Hülle und der äußeren Temperatur wird die Explosion früher oder später eintreten, und man kann daher die Höhe der äußeren Temperatur durch Beobachtung der Zeit ermitteln, welche zwischen dem Einsetzen der Patrone und dem Explosionsknall verstreicht, wofür den Patronen (zu beziehen von Dr. H. Geißlers Nachfolger in Bonn) eine empirisch ermittelte Skala beigegeben ist.

9. Verteilung der Wärme auf ein größeres Volum von Gas oder Wasser, wodurch man zu einer Messung vermittels des Quecksilberthermometers gelangt (vgl. Fischer a. a. O. S. 52, 327.)

Wir führen von den zahlreichen hierher gehörigen Pyrometern, die für Gase bestimmt sind, nur dasjenige von Bradbury (Fischer S. 55) an, das die Temperatur des heißen Gebläsewindes dadurch zur Messung bringt, daß es den Wind mit dem neunfachen Volum Luft mischt, die Temperatur des Gemisches mit dem Thermometer bestimmt und sie dann mit 10 multipliziert, was jedenfalls nur annähernd richtig ist.

Viel wichtiger sind die Methoden, bei denen die von einem der Heizquelle ausgesetzten festen Körper aufgenommene Wärme dadurch bestimmt wird, daß man diesen Körper in eine größere Menge Wasser taucht und dessen Temperaturerhöhung mißt; kalorimetrische Pyrometer. Diese Methode kann bei richtiger Ausführung, aber nur bei solcher, so gute Resultate geben, daß man sie früher zur Kontrolle aller anderen Pyrometer angewendet hat. Sie ist bei Fischer S. 57 ff. u. 620 und bei Weinhold a. a. O. S. 68 ff. ausführlich beschrieben, was hier unterbleiben soll, da man neuerdings durch das Le Chateliersche elektrische Pyrometer eine weit bequemere und doch auch noch sicherere Kontrolle erreicht und der Gebrauch der pyrometrischen Methode dadurch sehr zurückgetreten ist. Immerhin muß das Prinzip derselben etwas näher erörtert werden.

Man führt ein Zylinderchen von Eisen, Kupfer oder (am besten) Platin in einem passenden Gefäße in den Ofen ein, läßt es so lange darin, bis man annehmen kann, daß seine Temperatur dieselbe wie diejenige des Ofens geworden ist, nimmt es schnellstmöglich heraus und läßt es in eine bestimmte Menge Wasser fallen, dessen Temperaturerhöhung nun mit den bei kalorimetrischen Untersuchungen erforderlichen

Vorsichtsmaßregeln gemessen wird. Zur Berechnung der Temperatur dient dann folgende Formel:

$$T = t' + \frac{p'(t' - t)}{pc},$$

bei der bedeuten: T die gesuchte Temperatur des heißen Körpers, t' die Endtemperatur des Kalorimeters, t die Anfangstemperatur desselben, p' das „Wassergewicht" des Kalorimeters, p das Gewicht des Metallzylinders, c dessen spezifische Wärme bei der Temperatur T. Für die Größe c gibt es besondere Formeln, auch bei Fischer und Weinhold Tabellen, welche die Rechnung vereinfachen.

Beide Autoren beschreiben auch die von ihnen angewendeten Apparate. Für technische Zwecke findet man auch noch anderweitige Formen, die zur Ersparung der Rechnung für eine ganz bestimmte Wassermenge und darauf passende, dem Thermometer beigefügte Skalen eingerichtet sind, an denen man die Temperatur T direkt ablesen kann. Solche Instrumente, z. B. das von Siemens Brothers, können freilich zu Irrtümern von Hunderten von Graden führen und nur für ganz rohe Bestimmungen dienen; für genauere Bestimmungen muß man sich bescheiden, die oben erwähnten eigentlichen Kalorimeter anzuwenden und jede Beobachtung nach den Formeln und Tabellen auszurechnen.

10. Elektrische Pyrometer. Diese teilen sich in zwei Klassen: solche, welche den mit der Temperatur wachsenden Leitungswiderstand eines Metalles, und solche, welche die thermoelektrischen Eigenschaften einer Kette zweier Metalle zur Wärmemessung benutzen.

Zur ersten Klasse gehört das Widerstands-Pyrometer von C. W. Siemens in London (Fischer S. 47), welches längere Zeit für ein durchaus zuverlässiges Normalinstrument galt, indessen diesen Anspruch hat aufgeben müssen. Man verwendet Platindraht von ganz besonderer Reinheit, der schraubenförmig um einen mit einer entsprechenden Rinne versehenen Tonzylinder gelegt ist, der in einem starken, unten geschlossenen schmiedeeisernen Rohre liegt, in dem er durch Asbestumwickelung isoliert ist. Das eine Ende dieses 0,4 mm dicken Platindrahtes ist an einen dickeren Draht, das andere an zwei ebensolche Drähte aus Platin angelötet; diese drei dickeren Drähte sind durch dünne Tonröhren und isoliert in demselben Eisenrohre geführt, dessen hinterer Teil den Tonzylinder mit der dünnen Drahtspirale enthält; aber nur dieser hintere, nicht der die dicken Drähte enthaltende vordere Teil liegt im Ofen. Die dicken Platindrähte setzen sich dann in Kupferdrähte fort, die zu einem „Differentialvoltameter" führen, welches mit einer mäßig starken galvanischen Batterie in Verbindung steht. Der Strom der letzteren teilt sich in zwei Zweige, von denen jeder durch eines der Voltameter, der eine außerdem durch einen bekannten Widerstand, der andere durch

den zu messenden Widerstand geht. Da die Stromstärken in den beiden Zweigen den Widerständen umgekehrt und die in den Voltametern entwickelten Knallgasmengen den Stromstärken direkt proportional sind, so gibt das Verhältnis der in den beiden Voltametern entwickelten Knallgasmengen das umgekehrte Verhältnis der Widerstände, und aus diesem berechnet sich auf Grund der von Siemens ermittelten Daten für die Änderung des Widerstandes durch die Temperatur der in der Hitzequelle liegenden Platinspirale die Temperatur selbst; denn der eine Strom geht durch diesen erhitzten Draht, der andere aber durch den anderen Zweig direkt ohne Erhitzung zurück.

Der hohe Preis des Siemens-Pyrometers (ca. 500 M.) ist in vielen Fällen keinesfalls abschreckend gewesen, namentlich da, wo es nur zur Kontrolle billigerer Instrumente dienen sollte. Aber diese Methode hat sich nach zwei Richtungen hin als unzureichend herausgestellt. Die eine derselben, nämlich die Ungenauigkeit der Messung durch die in den Voltametern entwickelten Knallgasmengen, läßt sich durch die an und für sich viel näher liegende Anwendung der Wheatstoneschen Brücke vermeiden, worauf sich mehrere Abänderungen durch andere Erfinder (vgl. Fischer S. 326 u. 613) beziehen; von diesen neueren Instrumenten dürfte dasjenige von Hartmann und Braun (D. R. P. 56633) wohl das zweckmäßigste sein. Aber der andere Übelstand des Widerstands-Pyrometers ist ein prinzipiell nicht zu beseitigender, nämlich der, daß man keineswegs ganz sicher ist, daß der Widerstand des Platindrahtes nach längerer Erhitzung genau derselbe für gleiche Temperaturen bleibt; für ganz hohe Temperaturen ist auch die Isolierung ungenügend und schließlich gestattet die bedeutende Länge der Widerstandsrolle nur die Messung der mittleren Temperatur eines größeren Raumes, nicht diejenige einer begrenzten Stelle (Holborn und Wien, Wiedemanns Ann. 1892, 47), alles Übelstände, denen das thermoelektrische Pyrometer seiner Natur nach nicht ausgesetzt ist.

Die Thermoelektrizität ist, wie begreiflich, schon früher zur Messung auch von höheren Temperaturen herbeigezogen worden (vgl. Fischer a. a. O. S. 46), aber die früheren Versuche in dieser Richtung gaben ganz unbrauchbare Resultate. Endgültig gelöst wurde diese Aufgabe erst 1891 durch Le Chatelier (Compt. rend. **114**, 470; Fischers Jahresb. 1891, 106; Fischers Brennstoffe S. 616), der uns ein wirklich zuverlässiges und dabei außerordentlich handliches Instrument zur Messung sehr hoher Ofentemperaturen, ebenso wie zu der der neuerdings erreichten extremen niedrigen Temperaturen geschaffen hat. In Deutschland wird dieses Pyrometer in bequemerer Form von W. C. Heraeus (Hanau) und Keiser & Schmidt (Berlin) gemeinschaftlich hergestellt und von der Physikalischen Reichsanstalt geeicht, so daß man sich auf

diese Instrumente vollkommen verlassen kann. Sie sind zwar auch nicht ganz billig (300 M.), aber dies fällt namentlich da weniger ins Gewicht, wo man mehrere Thermoelemente, für verschiedene Öfen, mit einem und demselben Galvanometer verbindet.

Das Le Chatelier-Pyrometer (Fig. 66 u. 67) besitzt als eigentlich aktiven Teil ein thermoelektrisches Element, gebildet aus einem 0,6 mm starken, 1,5 m langen Draht *a* aus reinem Platin, verbunden mit einem gleich starken und langen Draht *b*, bestehend aus einer Legierung von 90 Platin und 10 Rhodium. Die Verbindungsstelle, deren Temperatur die Stromstärke bestimmt, darf nicht durch ein fremdartiges Lot hergestellt sein; Le Chatelier verbindet die beiden Drähte durch Zusammendrehen, Heraeus (gewiß sicherer!) durch direktes Zusammenschmelzen. Die beiden Drähte sind in der aus Fig. 67 ersichtlichen Weise durch 1 m lange Porzellanröhren *c*, *d* isoliert[1]) und diese durch das Eisenrohr *e e* nach außen hin geschützt. Außen setzen sich die Drähte in eine Platinleitung fest, die zu einem Galvanometer nach d'Arsonval, *B* (Fig. 66), führt, dessen Zeiger auf zwei Skalen spielt. Die eine derselben zeigt die elektromotorische Kraft in Volt an, die andere die entsprechenden Temperaturen, wie sie in der Physikal. Reichsanstalt durch Vergleichung mit dem Luftthermometer ermittelt worden sind; man kann also die Angaben des Instrumentes mittels der ersteren Skala leicht durch Vergleichung mit einem Clarkschen Normalelemente kontrollieren.

Statt der in Fig. 66 gezeigten Form des Porzellan- und Eisenrohres, die sich für größere Öfen eignet, kann man leicht andere Formen herstellen, die für Tiegel, Röhren und andere Laboratoriumsapparate geeignet sind. Es ist gerade ein sehr großer Vorzug dieses Instrumentes, daß es ganz ebenso gut im kleinen wie im großen verwendbar ist, da eben nur die Verbindungsstelle der beiden Drähte *a* und *b* der Hitzequelle ausgesetzt zu werden braucht.

Man kann das Galvanometer an einem beliebigen Orte, also z. B. im Zimmer des Betriebsleiters, aufstellen, jedenfalls aber an einem vor Erschütterungen sicheren Orte, z. B. auf einer Wandkonsole. Bei größerer Entfernung von dem Thermoelemente, wenn der äußere Widerstand der Leitung ein Ohm wesentlich überschreitet, muß dies bei der Eichung berücksichtigt werden. Die Verbindungsstellen der Elementdrähte mit der Zuleitung zum Galvanometer sollen Zimmertemperatur nicht wesentlich überschreiten; man kann das durch genügende Länge des Elementes oder auch durch besondere Kühlung erreichen.

[1]) In reduzierendem Feuer entsteht eine Platinkohlenverbindung, welche die elektromotorische Kraft verändert; die Porzellanröhren, von denen das Äußere glasiert ist, verhindern diese Wirkung der Feuergase.

Fig. 66.

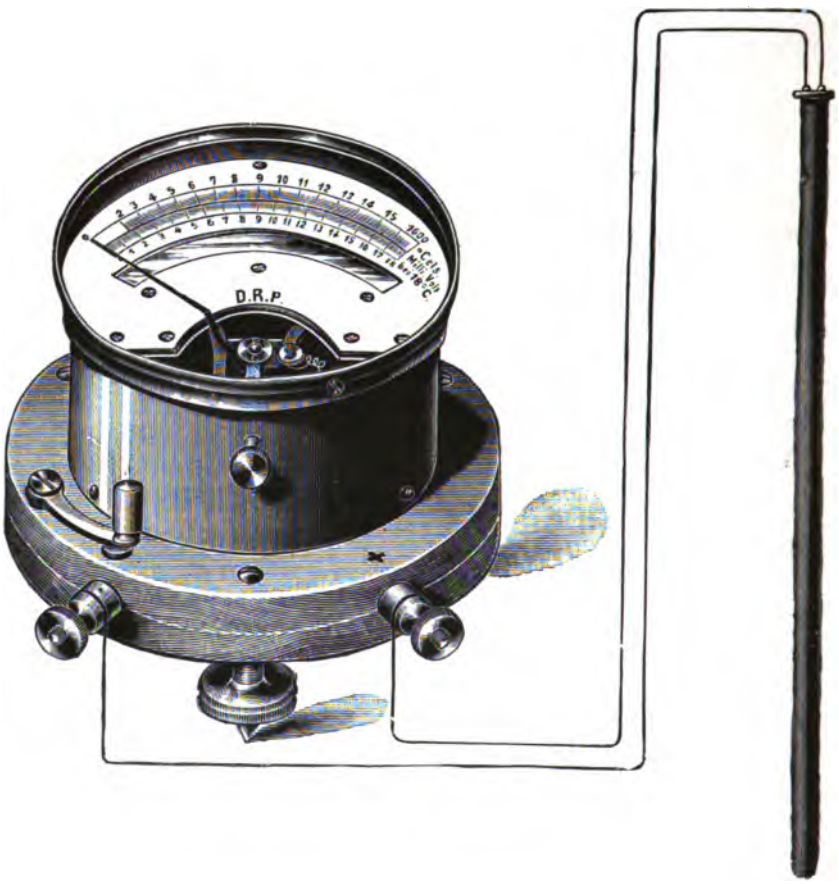
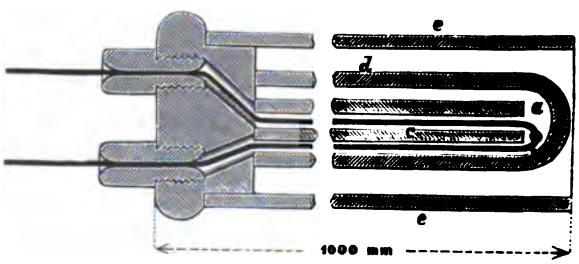


Fig. 67.



Das Galvanometer muß stets, wenn es von seinem Platz entfernt werden soll, vorher arretiert werden. Nur wenn es auf fester Unterlage, am besten einer Wandkonsole, aufgestellt ist, darf die Arretierung gelöst sein. Die Auslösung geschieht durch vorsichtiges, langsames Herausschrauben der am oberen Teil des Galvanometergehäuses befindlichen Arretierungsschraube und macht sich dadurch kenntlich, daß der Zeiger zu schwingen beginnt. Nur wenn das Galvanometer genau wagerecht aufgestellt ist, wird sich der Zeiger auf den Nullpunkt einstellen und das Instrument richtig anzeigen. Um dieses zu erreichen, ist folgende Einrichtung getroffen. Die Achse des den Zeiger tragenden umwickelten kleinen Rahmens endigt oben in einem kleinen, runden Metallscheibchen. Bei richtiger Einstellung der drei Fußschrauben des Galvanometers muß sich dieses Scheibchen genau in der Mitte der kreisrunden Ausbohrung, in welcher es spielt, befinden. Der Widerstand des Leitungsdrahtes darf 1 Ohm nicht wesentlich übersteigen. Für die in den meisten Fällen in Betracht kommenden Entfernungen zwischen Element und Galvanometer bis zu 100 Meter genügt isolierter Kupferdraht von 2 mm Stärke. Die Angaben der jedem Pyrometer resp. Element beigefügten Tabelle, welche das Ergebnis der von der Physik.-Technischen Reichsanstalt vorgenommenen Eichung enthält, sind für den Fall gültig, daß die Verbindungsstellen der Elementdrähte mit den Zuleitungsdrähten in schmelzendem Eis liegen, also eine Temperatur von 0° haben. Ist die Temperatur an dieser Stelle eine höhere, so muß die Skala des Galvanometers mittels des Kurbelgriffs um die Anzahl der höheren Temperaturgrade von rechts nach links verrückt werden, so daß beispielsweise bei einer Temperatur von 50° der freischwingende Zeiger sich nicht auf 0°, sondern auf 50° einstellt. Man kann natürlich auch den Angaben des auf 0° eingestellten Galvanometers die Differenz in der Temperatur zurechnen.

Im allgemeinen sind die Längenverhältnisse des Elements so zu wählen, daß die Verbindungsstellen hinreichend weit vom Ofen entfernt sind, so daß ihre Temperatur nicht viel über Zimmertemperatur steigt. In der Technik wird man dann in der Regel die geringe Differenz vernachlässigen und die Angaben des Galvanometers, welches nach dem dazu gelieferten Element geeicht ist, als hinreichend genaue ansehen können. Die Elemente dürfen im allgemeinen nur da ohne Schutzhüllen zur Verwendung kommen, wo eine Berührung mit Substanzen, die das in glühendem Zustand befindliche Platin angreifen, ausgeschlossen ist. Einen solchen schädlichen Einfluß übt auch jede leuchtende Flamme aus. Wenn einer der Elementdrähte in sich reißt, genügt es, die beiden Enden auf etwa 1 cm Länge fest zusammenzuwickeln, so daß inniger Kontakt stattfindet. In gleicher Weise läßt sich die Verbindungsstelle der beiden

Elementdrähte, das ursprünglich durch Verschmelzen entstandene Kügelchen, durch festes Zusammendrehen der beiden Drahtenden ersetzen. Für die meisten technischen Zwecke wird es nötig sein, das Element in einem Porzellanrohr montiert zur Verwendung zu bringen. Der eine Elementdraht wird dann durch ein enges Porzellanrohr hindurchgesteckt, so daß das Kügelchen, zu welchem Platin- und Platin-Rhodiumdraht verschmolzen sind, vor der einen Öffnung dieses Rohres liegt, während der andere Elementdraht an die äußere Wandung des Rohres zu liegen kommt, welches so die Isolierung der beiden Drähte voneinander herstellt. Dieses engere Porzellanrohr kann natürlich auch aus mehreren Stücken bestehen. Ein weiteres, außen glasiertes Porzellanrohr, welches am unteren Ende geschlossen ist, dient dann zum Schutz des Elements gegen die Feuergase u. s. w. In vielen Fällen wird es ratsam sein, das Porzellanrohr gegen mechanische Verletzung und vor zu schroffen Temperaturschwankungen dadurch zu schützen, daß man es, mit Asbestschnur umwickelt, in ein Eisen-, Nickel- oder Chamotterohr steckt. Man muß dann Sorge tragen, daß die Metallschutzrohre sich in glühendem Zustande nicht verbiegen und so die Porzellanrohre zerbrechen.

Wenn man das Element längere Zeit im Ofen läßt, muß man es entschieden, wie oben beschrieben, durch ein geschlossenes, glasiertes Porzellanrohr schützen, das mit Asbestschnur umwickelt und meist noch durch ein geschlossenes Schmiedeisenrohr (Gasrohr) von 25—30 mm Lichtweite vor dem Springen bewahrt wird. Bei Temperaturen unter 1000° ist weiter keine andere Vorsicht nötig; bei höheren, wo das Eisen weißglühend wird und sich dann verbiegen und das Porzellan zerbrechen würde, darf man das Element nur kurze Zeit im Ofen lassen, oder aber man muß durch Auflagerung des Eisenrohres auf einer Chamotteplatte das Verbiegen verhindern. Auch Bestreichen mit Lehm oder Umgeben mit einem weiteren Chamotterohre leisten gute Dienste.

Es dauert 5 Minuten, bis ein durch Porzellanrohr geschütztes, und 10 Minuten, bis ein darüber hinaus mit Asbestschnur und Eisenrohr umgebenes Element eine Temperatur von 700° annimmt. Will man eine fast augenblickliche Ablesung erreichen, so läßt man die Lötstelle vollkommen frei und schützt nur die Schenkel des Elementes vor den Flammengasen durch Porzellan, Asbest und Eisenrohre wie oben. Natürlich wird dabei das den Flammengasen offen ausgesetzte Ende mit der Zeit mürbe; man braucht es dann nur abzuschneiden und die freien Enden durch festes Zusammenwickeln (oder Zusammenschmelzen) wieder zu vereinigen.

Unter allen Umständen wird man schroffe Temperaturschwankungen vermeiden, also die Rohre langsam erwärmen, ehe man sie einführt, und ebenso beim Herausnehmen allmählich erkalten lassen.

O. Pfeiffer (Zsch. angew. Ch. 1901, 390) hebt hervor, daß man das zerbrechliche und teure äußere Porzellanrohr *d* (Fig. 67 S. 204) ganz weglassen könne. Man brauche nur beide Drähte durch dünnwandige Porzellanröhren von 1,2 m Länge, 4 mm äußerem und 2 mm innerem Durchmesser (No. 0,2016 der Berliner Manufaktur, Preis 6 M.) zu führen und in ein nur wenig kürzeres, 1 cm weites Gasrohr einzuschieben, so daß die Lötstelle frei herausragt. Die Hohlräume werden mit Faserasbest vollgestopft. Die Lötstelle wird durch Flammgase etc. nicht wesentlich beeinflußt; werden die Drähte zu spröde und brechen sie ab, so braucht man sie nur einfach zusammenzudrehen, ohne daß die Temperaturangaben dadurch leiden. Ein Zerbrechen der dünnen Porzellanröhrchen würde gar nichts schaden, kommt aber kaum vor.

M. Berechnung der Analysen.

Für technische Laboratorien ist noch weit mehr als für wissenschaftliche jede Abkürzung der Rechnungen willkommen, umsomehr, wenn sie zugleich zur Vermeidung von Irrtümern beiträgt. Die Anwendung von vierstelligen Logarithmen ist für die meisten Fälle nicht ausreichend, da ja hier die vierte Stelle schon unsicher ist; fünfstellige reichen für fast alle Fälle aus. Von vielen vorgezogen werden Rechentafeln, welche direkt Produkte mehrstelliger Zahlen angeben, wie die alten Crellschen oder von neueren z. B. diejenigen von Zimmermann (Berlin, Ernst & Sohn). Noch bequemer sind speziell für chemische Zwecke berechnete Tafeln, wie sie z. B. im „Fresenius“ und als besonderes Werk in ausgedehnterer Form in Kohlmann und Frerichs, Rechentafeln zur quantitativen chemischen Analyse (1882) zu finden sind.

Am meisten empfehlen kann ich die Logarithmischen Rechentafeln für Chemiker von F. W. Küster (4. Aufl. 1904), die in kompendiösester und entsprechend übersichtlicher und billiger Form fast alles vereinigen, was der Chemiker für analytische Zwecke braucht. Die in unserem Werke vorkommenden Zahlen sind durchgängig nach diesen Tafeln berechnet.

Natürlich reichen die veröffentlichten Tafeln für viele Spezialzwecke nicht aus, und man wird sich dann solche selbst konstruieren müssen. Sehr gute Dienste leistet es schon, wenn man die Vielfachen eines oder mehrerer häufig gebrauchter Reduktionsfaktoren von 1—10 vor seinem Schreibplatze fixiert, wie z. B. die in diesem Werke im Abschnitt „Schwefelsäure“ (auch die S. 168) gegebenen Faktoren beim Gebrauche des Nitrometers.

Sowohl bei wissenschaftlichen, wie bei technischen Analysen ist es allgemeine Regel, die Berechnung bis auf eine, aber nur eine Stelle weiter als diejenige, welche man für sicher halten kann, auszudehnen.

Wenn es eine Methode gestattet, Zehntelprozente mit Sicherheit zu bestimmen, so dürfen wir bei der Aufstellung der Resultate nie mehr als die zweite Dezimalstelle der Prozente angeben. Für gewisse Zwecke darf sogar dies nicht geschehen, um die kaufmännischen Beamten nicht zu verwirren; wenn z. B. ein Erz nach ganzen Prozenten eines Bestandteiles bezahlt wird, so wird man bei dem Analysenbericht oft eben nur ganze Prozente angeben, höchstens aber Viertel oder Zehntel.

Selbstverständlich dürfen wir hier nicht zwei ganz verschiedene Fälle miteinander verwechseln. Wo wir den Hauptbestandteil einer Substanz zu ermitteln haben, der vielleicht 50, 80 oder 90 Proz. derselben ausmacht, da werden wir so gut wie nie über die zweite Dezimale der Prozente hinausgehen können, denn selbst die erste wird nur ausnahmsweise sicher zu ermitteln sein. Auch in den meisten anderen Fällen wird es nutzlos oder geradezu irreführend sein, mehr als zwei Dezimalstellen der Prozente anzugeben. Wo es sich aber um Ermittelung eines nur in ganz geringen Mengen vorkommenden Bestandteiles handelt, z. B. Gold in einem Quarze, oder Phosphor in Stahl, oder Ammoniak in Trinkwasser u. s. f., da werden Hundertstel oder selbst Tausendstel von Prozent der Ursubstanz anzuführen sein, wenn unsere Methoden eben gestatten, dies zu bestimmen, und wenn es zugleich auf so geringe Mengen ankommt. Als Leitstern dafür müssen wir uns immer gerade diese Fragen vorlegen.

Eine sehr wichtige Frage bei der Ausrechnung der Analysen ist diejenige: was für Atomgewichte sollen wir zu Grunde legen? Die Arbeiten im Gebiete der Atomgewichtsbestimmung gehen immer fort; noch in den letzten Jahren sind verschiedene, viele Jahre lang als unerschütterlich geltende Grundzahlen (z. B. $H : O = 1 : 15{,}96$) als unrichtig nachgewiesen worden, und es ist nicht anzunehmen, daß dieses Kapitel schon als abgeschlossen anzusehen ist. Unter diesen Umständen sind manche hervorragende Chemiker der Meinung, daß es jedenfalls für technische Zwecke vorzuziehen ist, sich der abgerundeten Atomgewichte zu bedienen, von denen nicht so leicht anzunehmen ist, daß sie durch den Fortschritt der Wissenschaft noch abgeändert werden. Andere sagen freilich, der Chemiker habe kein Recht, wissentlich falsche Zahlen anzuwenden; also z. B. 127 für Jod ist jedenfalls zu hoch, statt 126,85.

In der vorigen Auflage dieses Werkes wurden noch die abgerundeten Atomgewichte angewendet, besonders aus dem Grunde, weil über die genauen Atomgewichte in einzelnen Fällen noch ziemlich bedeutende Meinungsverschiedenheiten herrschten. Dies ist nun so gut wie vollständig beseitigt durch die Arbeiten der internationalen Atomgewichtskommission, deren Tabelle im nachstehenden folgt, und die sowohl den Küsterschen Rechentafeln wie auch allen Zahlenangaben dieser Auflage

Atomgewichte, O = 16 (1903).

Aluminium	Al	27,1	Nickel	Ni	58,7
Antimon	Sb	120,2	Niob	Nb	94
Argon	A	39,9	Osmium	Os	191,0
Arsen	As	75,0	Palladium	Pd	106,5
Baryum	Ba	137,43	Phosphor	P	31,0
Beryllium	Be	9,1	Platin	Pl	194,8
Blei	Pb	206,91	Praseodym	Pr	141,0
Bor	B	11,0	Quecksilber	Hg	200,0
Brom	Br	79,96	Radium	Ra	225
Caesium	Cs	132,9	Rhodium	Rh	103,0
Calcium	Ca	40,13	Rubidium	Rb	85,4
Cer	Ce	140	Ruthenium	Ru	101,7
Chlor	Cl	35,453	Samarium	Sa	150
Chrom	Cr	52,12	Sauerstoff	O	16,00
Eisen	Fe	55,88	Scandium	Sc	44,1
Erbium	Er	166	Schwefel	S	32,06
Fluor	F	19,05	Selen	Se	79,2
Gadolinium	Gd	156	Silber	Ag	107,934
Gallium	Ga	70	Silicium	Si	28,4
Germanium	Ge	72,5	Stickstoff	N	14,04
Gold	Au	197,2	Strontium	Sr	87,64
Helium	He	4	Tantal	Ta	183
Indium	In	114	Tellur	Te	127,6
Iridium	Ir	193,0	Terbium	Tb	160
Jod	J	126,85	Thallium	Tl	204,1
Kadmium	Cd	112,4	Thorium	To	232,5
Kalium	K	39,15	Thulium	Tu	171
Kobalt	Co	59,00	Titan	Ti	48,14
Kohlenstoff	C	12,00	Uran	U	238,5
Krypton	Kr	81,8	Vanadium	V	51,2
Kupfer	Cu	63,6	Wasserstoff	H	1,0076
Lanthan	La	139,0	Wismut	Bi	208,5
Lithium	Li	7,03	Wolfram	W	184,0
Magnesium	Mg	24,36	Xenon	X	128
Mangan	Mn	55,0	Ytterbium	Yb	173,0
Molybdän	Mo	96,0	Yttrium	Y	89,0
Natrium	Na	23,05	Zink	Zn	65,40
Neodym	Nd	143,6	Zinn	Sn	119,0
Neon	Ne	20	Zirkonium	Zr	90,6

zu Grunde liegt. Übereinstimmend mit den erwähnten Rechentafeln werden auch hier ausschließlich die auf der Basis von O = 16 aufgestellten Zahlen verwendet, da nur auf dieser eine internationale Verständigung über die bei Analysenberechnungen anzuwendenden Werte zu erwarten ist und eine solche Verständigung für unsere Zwecke unendlich mehr Wert besitzt als der von vielen noch immer festgehaltene, von ebenso vielen aber durchaus bestrittene „didaktische" Vorzug der auf H = 1 basierenden Atomgewichte.

In diesem Werke werden also stets die heut für genau gehaltenen Atomgewichte benutzt und die Faktoren zur Umrechnung der Analysenresultate hiernach berechnet.

Wenn man Rechentafeln, z. B. die Küsterschen, benutzt, so nimmt das Rechnen mit den genauen Zahlen, was doch sicher vorzuziehen ist, nicht merklich mehr Zeit als mit den abgerundeten in Anspruch. Will man doch die letzteren, als für „praktische" Zwecke häufig genügend, verwenden, so wird man die Abrundung der in diesem Werke gegebenen Faktoren nach Gutfinden selbst vornehmen können.

Was die Darstellung der Analysenergebnisse betrifft, so betont Th. W. Fresenius (V. Int. Kongr. f. angew. Chemie, Zsch. angew. Ch. 1903, 539), daß es dringend erwünscht ist, in allen Fällen hinter die Namen der angegebenen Komponenten auch die Formeln zu setzen; unter dem Namen einer Säure nur diese selbst, nicht aber das Anhydrid oder das Ion zu verstehen; bei der Berechnung in Metalloxyden und Säureanhydriden zu schreiben: „Schwefelsäure (anhydrid) SO_3" oder „Schwefelsäure, berechnet als Anhydrid, SO_3"; und bei der Darstellung in Ionen die Metalle mit dem Namen (event. bei mehreren Oxydationsstufen z. B. als Merkuro-Ion, oder Merkuri-Ion), die Anionen als Sulfat-Ion (SO_4) etc. aufzuführen.

Spezieller Teil.

Technische Gasanalyse.[1])

Von

Professor Dr. **Ferd. Fischer** in Göttingen.

Gasanalysen werden besonders zur Untersuchung von Heiz- und Verbrennungsgasen ausgeführt. Dabei ist die richtige Ausführung der Probenahme ebenso wichtig, wie die Analysenmethoden.

Für die Probenahme ist zu berücksichtigen, daß die Feuergase nur bei sog. Schüttfeuerungen oder den mechanisch ununterbrochen beschickten Feuerungen eine einigermaßen konstante Zusammensetzung haben. Bei den gewöhnlichen Feuerungen, welche periodisch beschickt werden, schwankt die Zusammensetzung der Gase meist sehr bedeutend. Bei einer Dampfkesselfeuerung z. B.

	1 Min. nach d. Schüren	12 Min. später
Kohlensäure	13,5 Proz.	4,0 Proz.
Kohlenoxyd	0 -	0 -
Sauerstoff	5,5 -	16,5 -
Stickstoff	81,0 -	79,5 -
Rauch	vorhand.	0 -

Hier hat daher die Untersuchung einer einzelnen Probe selten Wert. Durchaus ungenügend ist auch die Untersuchung einer sog. Durchschnittsprobe, da selbst bei konstantem Ansaugen der Probe kaum jemals ein den tatsächlich abziehenden Gasmengen entsprechender Bruchteil gesammelt werden kann, so daß eine wirkliche Durchschnittsprobe nicht erzielt wird. Aber selbst wenn dieses der Fall wäre, würde diese Einzelanalyse selten brauchbare, oft sogar ganz falsche Schlüsse über die fragliche Feuerung veranlassen. Solche Analysen haben z. B. besonders durch Scheurer-Kestner[2]) und Schwackhöfer[3]) zu der ganz falschen Annahme geführt, zu völliger Verbrennung sei mindestens

---

[1]) Spezielle Methoden der technischen Gasanalysen finden sich in anderen Abschnitten dieses Werkes, z. B. Schweflige Säure, Leuchtgas u. s. w. G. L.

[2]) Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe Bd. I, S. 220.

[3]) Zsch. f. angew. Chemie 1887, II, 216; 1893, 398.

die 2 bis 3 fache Luftmenge erforderlich. Ein zutreffendes Urteil über eine Feuerung kann man nur durch mehrere rasch hintereinander ausgeführte Einzelanalysen gewinnen, da man nur hierdurch den Einfluß des Schürens u. dgl. feststellen kann. Mit dem S. 222 beschriebenen Apparat ist dieses leicht auszuführen. Kennt man den Brennstoff auch nur einigermaßen, so kann man aus der Gesamtmenge von Kohlensäure und Sauerstoff ersehen, ob irgend nennenswerte Mengen Kohlenoxyd u. dgl. zugegen sein können[1]), so daß die Bestimmung von Kohlensäure und Sauerstoff genügt.

Um die geringen Mengen von brennbaren Gasen zu bestimmen, welche in normalen Verbrennungsgasen vorkommen können, sind selbst genaue maßanalytische Verfahren unzureichend. Hier muß die Gewichtsanalyse mit einer während eines längeren Zeitraumes unmittelbar durch die Apparate angesaugten Probe (nicht mit eingeschaltetem Gasometer u. dgl.) ausgeführt werden, gleichzeitig aber auch je alle 5 oder 10 Minuten eine Augenblicksprobe mit dem erwähnten Apparate, um den Gang der Verbrennung verfolgen zu können[2]).

Zur oberflächlichen Beurteilung einer Feuerung wird schon seit langer Zeit in die abziehenden Gase ein brennender Span eingeführt; brennt derselbe weiter, so ist starker Sauerstoffüberschuß vorhanden. In entsprechender Weise wollen Schäffer und Budenberg[3]), sowie Hempel[4]) eine Gasflamme in den abziehenden Verbrennungsgasen brennen lassen.

---

[1]) Da $C + O_2 = CO_2$, so geben auch die in der Luft enthaltenen 21 Proz. Sauerstoff 21 Proz. Kohlensäure; dagegen verschwinden nach $H_2 + O = H_2O$ für je 2 kg Wasserstoff 11,15 cbm Sauerstoff. Für eine Kohle z. B. mit

Kohlenstoff	84 Proz.
Wasserstoff	4 -
Sauerstoff	8 -
Asche, Wasser u. dgl.	4 -

kommen bei der Verbrennung in Betracht für 1 kg 0,84 kg Kohlenstoff und 0,3 kg Wasserstoff. Für je $7 \times 22{,}3$ cbm Kohlensäure wird daher $0{,}75 \times 22{,}3$ cbm Sauerstoff für die Analyse verschwinden. Enthalten daher die Feuerungsgase 14 Proz. Kohlensäure, so müssen bei vollständiger Verbrennung im Mittel noch 5,5 Proz. Sauerstoff vorhanden sein. Nach dem Aufgeben frischer Kohle wird der Sauerstoffgehalt verhältnismäßig geringer (4—5 Proz.), nach der Entgasung aber höher (6—7 Proz.) sein. Analysen, welche diesen Bedingungen nicht entsprechen, sind falsch und daher mit größerer Vorsicht zu wiederholen (Fischers Jahresb. 1887, 200 u. 202; Ztsch. f. angew. Chem. 1890, 599).

[2]) Vgl. Dingler, P. J. 251, 323; Fischers Jahresb. 1885, 1295; Fischer, Taschenbuch für Feuerungstechniker 5. Aufl., S. 87.

[3]) D. R. P. No. 42393; Zsch. f. angew. Chem. 1888, 167.

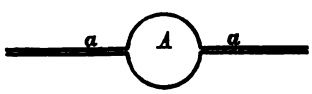
[4]) Chem. Industr. 1886, 98.

Vielfach ist vorgeschlagen worden, den Kohlensäuregehalt aus dem spez. Gewicht der Gase abzuleiten. Uehling und Steinhart[1]) wollen zu diesem Zweck die Ausströmungsgeschwindigkeit benutzen. Lux und Precht[2]) führen das Gas durch eine Hohlkugel, Pfeiffer (D. R. P. No. 78612) und Arndt[3]) saugen die Rauchgase durch einen an einer Wage hängenden Behälter, während Siegert[4]) die Gase durch einen Behälter führt, in welchem die Hohlkugel an einem Wagebalken schwebt. Letztere haben die Apparate so eingerichtet, daß der Zeiger direkt den Prozentgehalt an Kohlensäure angibt. Da auf das spez. Gewicht der Gase nicht nur Kohlensäure, sondern auch Wasserdampf, unverbrannte Gase u. dgl., ferner der Druck derselben einwirken, so sind die so gefundenen Zahlen nur als Näherungswerte anzusehen, die lediglich zur gewöhnlichen Betriebsaufsicht von Dampfkesselfeuerungen u. dgl. dienen können. Immer ist die chemische Untersuchung der zweckentsprechend genommenen Gasproben allein maßgebend.

Fig. 69.

Probenahme. Zum Ansaugen der Gasproben[5]) verwende man keine Eisenrohre, da sie aus sauerstoffhaltigen Gasen Sauerstoff schon bei niederen Temperaturen teilweise aufnehmen, an reduzierende Gase aber wieder abgeben. Verf. selbst ist es vorgekommen, daß Generatorgase, durch ein höchstens schwach rotwarm gewordenes Eisenrohr angesaugt, 26 Proz. Kohlensäure, durch Glasrohr angesaugt, aber nur 1,5 Proz. Kohlensäure enthielten[6]). Für Temperaturen unter 500—600° nehme man daher Glasrohre, für höhere Hitzegrade aber Porzellanrohre (Königl. Porzellanmanufaktur in Berlin), welche in die Wandung des betreffenden Gasbehälters eingelassen werden, worauf man die Fugen dicht mit Lehm u. dgl. verstreicht. Ist man zweifelhaft, ob die Gase gut gemischt waren, so nimmt man zur Kontrolle an irgend

Fig. 68.

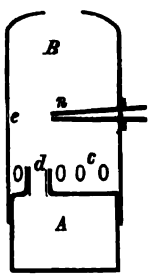


[1]) D. R. P. No. 84890; Fischers Jahresber. 1896, 1166.
[2]) Fischers Jahresber. 1893, 1205.
[3]) D. R. P. No. 70829, 125470, 129163.
[4]) D. R. P. No. 42689; Zsch. Ver. deutsch. Ing. 1888, 1099; 1893, 595.
[5]) Vgl. F. Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe Bd. I, S. 220.
[6]) Dingler, P. J. 232, 528.

einer anderen Stelle des betr. Ofens oder Gaskanales ebenfalls gleichzeitig einige Gasproben.

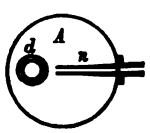
Kann man die Gasproben nicht an Ort und Stelle untersuchen (S. 222), so saugt man sie passend durch etwa 100 ccm fassende Glaskugeln (Fig. 68) an, schmilzt bei *a* ab und kann die Analyse nun zu gelegener Zeit ausführen. Um z. B. die Gase aus Bessemerbirnen[1]) zu untersuchen, ließ Verf. die Mündung des Porzellanrohres *e* (Fig. 69) etwa 5 cm aus dem stützenden Eisenrohr *b* vorstehen, verband beide mit einem Wulst von Schamottemasse *a* und vorher das Porzellanrohr bei *c* mit Ton und Wasserglas mit einem Glasrohr *z*, welches wieder mittels Gummischlauchs *g* mit einer Anzahl der erwähnten Kugeln verbunden war, worauf schließlich der Gummiaspirator folgte. Das Rohr wurde nun wagerecht so auf die Mündung der Bessemerbirne gelegt, daß die Mündung des Porzellanrohres mitten im Gasstrom war, mittels des Gummiaspirators die Gase angesaugt und nun von zwei zu zwei Minuten eine Kugel abgeschmolzen.

Fig. 70.



Um dieses Abschmelzen auch im Freien ausführen zu können, verwendet Verf. eine kleine Öllampe (Fig. 70 und 71 in $^1/_2$ natürl. Größe) mit entsprechendem Dochthalter *d*. Der mit sog. Bajonettschluß darauf zu befestigende Blechaufsatz *B* ist unten mit Luftlöchern *c*, oben mit einer größeren Öffnung und seitlich mit einem runden Ausschnitt *e* versehen, aus welchem die durch die Lötrohrspitze *n* (mit angesetztem Kautschukschlauch und Mundstück) hervorgebrachte Lötrohrflamme austritt.

Fig. 71.



Für Gasproben, welche nur wenige Stunden aufbewahrt werden sollen, kann man auch mit Glashähnen versehene leichte Glaszylinder[2]) von etwa 100 ccm Inhalt verwenden, welche an beiden Enden gut eingeschliffene Glashähne haben.

Zum Ansaugen verwendet man am bequemsten den kleinen Gummisauger *C* Fig. 74 (S. 222); nur selten wird man einen besonderen Aspirator nötig haben.

Die Apparate zur Untersuchung der Gase[3]) kann man in zwei Klassen teilen:

1. Meßrohr dient gleichzeitig zur Absorption;
2. Meßrohr und Arbeitsrohr getrennt.

[1]) Zsch. Ver. deutsch. Ing. 1902, 1006 u. 1367.

[2]) Vgl. F. Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe I, S. 271.

[3]) Vollständige Zusammenstellung der älteren Apparate s. F. Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe Bd. I, S. 224—387.

Zu den Apparaten der ersteren Art gehört außer dem Eudiometer von Bunsen[1]) die Gasbürette von Cl. Winkler[2]). Die beiden Schenkel (Fig. 72) sind an der Krümmungsstelle durch ein Stück Kautschukrohr *K* verbunden, dessen nach unten führender Ansatz die Reinigung erleichtert. Zunächst wird das geteilte Meßrohr mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt, worauf man die beiden Hähne *A* und *B* abschließt. Die Absorptionsflüssigkeit wird in das zweite Rohr *B* eingeschüttet, dann das sich unter dem Dreiweghahn *A* sammelnde Gas durch die Längsbohrung desselben nach außen geleitet, worauf man durch Senkrechtstellung des Hahnes die Verbindung zwischen beiden Röhren herstellt. Zur Erleichterung des Eintritts der Absorptionsflüssigkeit kann man durch das Rohr *D* etwas Luft einblasen. Um nun die eingedrungene Flüssigkeit mit dem Gase in innigste Berührung zu bringen, ist das Stativ, welches die Schenkelröhre trägt, so eingerichtet, daß man diese wechselweise vertikal und horizontal stellen kann. Bevor man ihr Horizontalstellung gibt, hat man den Hahn *A* in die frühere abschließende Stellung zu bringen, weil sonst sehr leicht Gas aus der Röhre austreten kann. Mittels des Abflußrohres *C* oder des Schlauches *K* stellt man dann die Flüssigkeiten in beiden Röhren gleich hoch, worauf die Menge der eingetretenen Flüssigkeit der des absorbierten Gases entspricht. Man absorbiert Kohlensäure durch Kalilauge, Sauerstoff mittels alkalischen Pyrogallols, Kohlenoxyd durch Kupferchlorürlösung. Zur Absorption von Kohlenoxyd empfiehlt Winkler[3]), sowie verschiedene andere Chemiker, eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung, andere ziehen die salzsaure Lösung vor. Beide sind brauchbar, wenn für jede Bestimmung neue Lösung genommen wird; eine bereits verwendete Lösung gibt u. U. Kohlenoxyd ab, so daß bei Untersuchung eines Gases Volumvermehrung eintreten kann, jedenfalls die Analyse unsicher wird. Die von Winkler vorgeschlagene Verbrennung von Wasserstoff in Gegenwart von Methan mit Palladiumasbest ist nach Brunck[4]) zuverlässig.

Fig. 72.

[1]) R. Bunsen, Gasometrische Methoden (Braunschweig 1877).

[2]) Cl. Winkler, Untersuchung der Industriegase (Freiberg) Bd. II, S. 133. Journ. f. prakt. Chem. 1872, 203.

[3]) Zsch. analyt. Chem. 1889, 269.

[4]) Zsch. f. angew. Chemie 1903, 695.

Die von Raoult[1]) angegebene einfache Gasbürette wurde von Bunte[2]) verbessert. Wie Fig. 73 zeigt, ist die im Stativ *B* gehaltene Bürette *A* mit einem weiteren Rohre umgeben, um rasche Temperaturänderungen zu verhüten. Um die Gasprobe auf konstanten Druck zu bringen, läßt man aus dem Gefäß *C* Wasser durch den geöffneten Hahn *a* einfließen. Wenn das Wasser nicht mehr von selbst steigt, dreht man den Dreiweghahn *b* vorsichtig so, daß der trichterförmige, mit Wasser gefüllte Aufsatz *c* in Verbindung mit der Bürette kommt, und läßt das überschüssige Gas entweichen, bis das Wasserniveau auf dem Nullpunkt steht. Der trichterförmige Aufsatz hat eine Marke; diese bezeichnet die Stelle, bis zu welcher man mit Wasser zu füllen hat, um das in der Bürette befindliche Gas genau unter den Druck der Atmosphäre, vermehrt um eine Wassersäule von einigen Zentimetern Höhe, zu bringen. Man stellt zu diesem Zweck den Dreiweghahn *b* kurze Zeit lotrecht und schließt ihn wieder, wenn kein Wasser mehr aus dem trichterförmigen Aufsatz in die Bürette herabfließt.

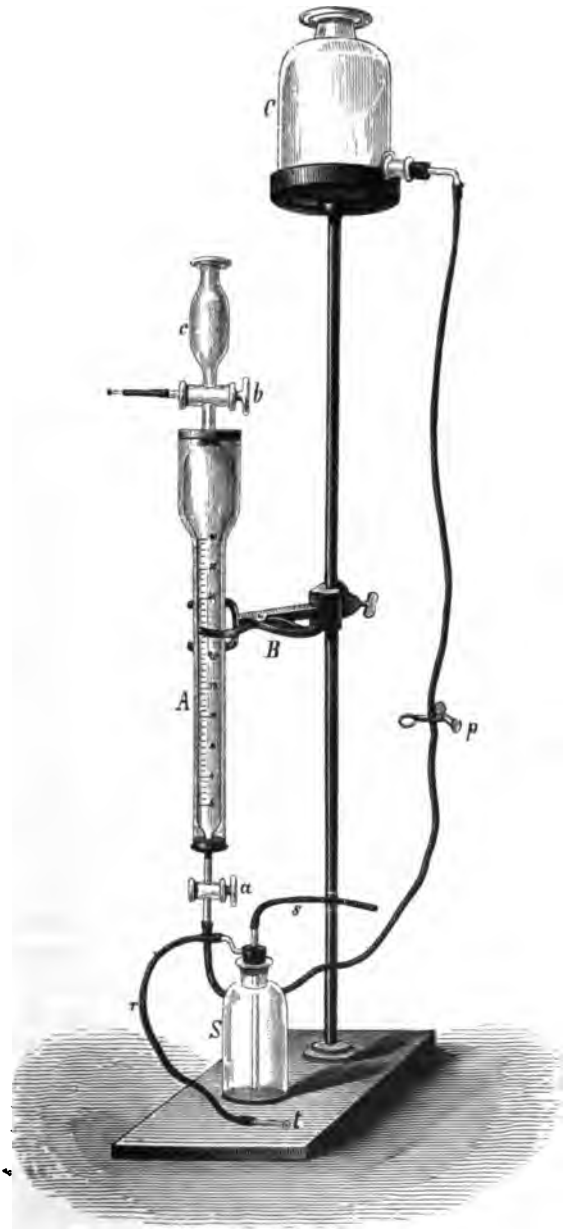
Nachdem man wieder beide Hähne der Bürette geschlossen hat, verbindet man nun den Kautschukschlauch einer kleinen Saugflasche *S* mit der unteren Spitze der Bürette, saugt etwas (um einen luftverdünnten Raum herzustellen) und öffnet alsdann den Hahn *a*. Ist der größte Teil des Wassers abgesaugt, so schließt man *a*, nimmt die Bürette aus der Klammer und taucht ihre untere Spitze in konzentrierte Kalilauge ein. Man schließt den Hahn wieder und bringt die geringe Menge Kalilauge, welche sich nunmehr in der Bürette befindet, durch einmaliges Hin- und Herbewegen in allseitige Berührung mit dem Gase. Alsdann öffnet man den Hahn unter der Absorptionsflüssigkeit, worauf letztere rasch in die Höhe steigt. Man schüttelt nun 2—3 mal und beobachtet, ob beim abermaligen Öffnen des Hahnes die Flüssigkeit in der Bürette noch steigt. Ist dies nicht mehr der Fall, so gießt man in den Trichteraufsatz Wasser bis zur Marke und öffnet vorsichtig den Dreiweghahn *b*. Es wird nun eine geringe Menge Wasser zur Ausgleichung des Druckes in die Bürette fließen. Man dreht den Dreiweghahn zu und liest die Volumprozente absorbierter Kohlensäure direkt ab.

Zur Bestimmung des Sauerstoffes saugt man den größten Teil der Kalilauge ab und läßt in die Bürette eine konzentrierte Lösung von pyrogallussaurem Kali aufsteigen. Man schließt hierauf den unteren Hahn, schüttelt ziemlich stark und läßt von neuem die Absorptionsflüssigkeit aufsteigen, bis sich das Niveau hierbei nicht mehr geändert

[1]) Compt. rend. 82, 844; Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe S. 226.

[2]) Journ. f. Gasbel. 1877, 447; Dingler, P. J. 228, 529.

Fig. 73.



hat. Alsdann füllt man wieder den Trichteraufsatz mit Wasser bis zur Marke, läßt zur Ausgleichung des Druckes die hierzu erforderliche geringe Menge Wasser in die Bürette fließen und liest, wenn die an den Wänden hängende Flüssigkeit möglichst vollkommen herabgeflossen ist, ab. Besser ist es aber wegen der ziemlich starken Adhäsion der Pyrogallussäurelösung an den Glaswandungen, zuerst die Absorptionsflüssigkeit vollkommen durch reines Wasser zu verdrängen und dann erst abzulesen. Man saugt den größten Teil der Absorptionsflüssigkeit ab, läßt aus *C* Wasser in den Trichteraufsatz fließen, öffnet etwas den Dreiweghahn *b* und läßt das Wasser so lange in die Bürette, bis das Gleichgewicht in den Drucken wieder hergestellt ist (d. h. bis kein Wasser mehr eintreten kann). Indem man nun mehrere Male (2—3 mal) diese Waschflüssigkeit wieder absaugt und durch neues Wasser ersetzt, hat man schließlich nur noch Wasser in der Bürette, dessen Stand man abliest.

Zur Bestimmung des Kohlenoxydes saugt man das Wasser ab und läßt eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür in die Bürette aufsteigen. Hier ist ein direktes Ablesen über der Absorptionsflüssigkeit natürlich unmöglich, weil Ammoniak sich stets verflüchtigen und so das Niveau der Flüssigkeit herabdrücken wird. Man saugt deshalb nach tüchtigem Schütteln bezw. Hin- und Herbewegen der Bürette die blaue Flüssigkeit bis auf einen kleinen Teil ab und verdrängt zweimal mit Wasser, bevor man abliest. Zählt man die gefundenen Volumprozente Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd zusammen, so ergibt die Differenz von 100 die Volumprozente Stickstoff.

Man reinigt nun die Bürette mit Wasser, läßt die Saugflasche von neuem mit Wasser sich füllen und kann eine neue Analyse beginnen.

Bei Verwendung dieser Apparate ist besonders darauf zu achten, daß vor jeder Probenahme sorgfältigste Reinigung erforderlich ist. Wird — wie meist bei Feuerungsgasen, Saturationsgasen u. dgl. — nur Kohlensäure bestimmt, so wird beim Ansaugen der Probe in eine nicht vollständig gereinigte Bürette der Gasprobe bereits Kohlensäure vor der Messung entzogen, die Analyse daher falsch. Dieser Fehler kommt nach den Erfahrungen des Verf. in der Technik gar nicht selten vor[1]), jedenfalls häufiger als bei Verwendung des Apparates Fig. 74, S. 222.

Apparate mit getrenntem Meßrohr und Absorptionsraum haben den wesentlichen Vorzug, daß man damit rascher und bequemer arbeiten kann als mit den Apparaten der ersteren Art. Der erste derartige Apparat wurde 1849 von Regnault und Reiset[2]) angegeben und

[1]) Vgl. Fischers Jahresb. 1887, 200 u. 202; Zsch. f. angew. Chem. 1890, 599.
[2]) Journ. Chem. Soc. 6, 128.

später vielfach verbessert[1]). Für technische Zwecke war der Apparat von Schlösing und Rolland[2]) geeigneter, welcher von Orsat[3]), Salleron, dem Verf., G. Lunge u. a. vielfach verbesert wurde[4]). Verf. empfiehlt auf Grund einer zwanzigjährigen Erfahrung die Konstruktion, welche Fig. 74 zeigt[5]).

Der untere, 25—30 ccm fassende Teil der zum Messen des zu untersuchenden Gases bestimmten Bürette *A*, welche zur Abhaltung von Temperaturschwankungen von einem Zylinder mit Wasser eingeschlossen wird, ist in Zehntel, der obere in ganze Kubikzentimeter eingeteilt. Das dickwandige, gläserne Kapillarrohr ist an beiden Enden festgelegt, einerseits in einem Ausschnitte der Scheidewand und bei c durch eine kleine, an der Decke des Kastens befindliche Stütze. Die 3 (bezw. 4) Glashähne schließen sicher dicht und klemmen sich bei nur einigermaßen verständiger Behandlung nie fest. Das Hahnrohr ist am vorderen Ende umgebogen und mit dem U-Rohr *B* verbunden, dessen Schenkel Baumwolle enthalten, um allen Ruß und Staub zurückzuhalten. Das nach hinten gerichtete Ende des Dreiweghahnes *c* ist durch einen Gummischlauch *a* mit dem Gummisauger *C* verbunden, durch welchen es leicht gelingt, das Gaszuführungsrohr und *B* mit dem zu untersuchenden Gase zu füllen. Die Bindung der Gase geschieht in den unten in Einschnitte festgelegten U-förmigen Gefäßen *D*, *E* (und *F*), welche durch kurze Kautschukschläuche mit dem Hahnrohre verbunden und zur Vergrößerung der Berührungsfläche mit Glasröhren angefüllt sind. Da die Marke *m* sich über dieser Verbindungsstelle befindet, so ist diese stets mit der betreffenden Flüssigkeit benetzt und so leicht vollkommen dicht zu halten. Das andere Ende der U-Rohre *E* und *D* ist mit einem Kautschukstopfen geschlossen, welcher ein Glasröhrchen enthält; die Röhrchen sind mit einem gemeinschaftlichen, etwa 200 ccm fassenden schlaffen Gummiballon, zur Abhaltung des atmosphärischen Sauerstoffs, verbunden.

Soll der Apparat gebraucht werden, so füllt man die Flasche *L* mit destilliertem Wasser. Zur Füllung der Absorptionsflaschen nimmt man die Stopfen mit den Glasröhren und Gummibeutel ab und gießt in das Gefäß *D* so viel Kalilauge von 1,20—1,28 spez. Gewicht, daß dasselbe etwas über halb damit angefüllt wird. Ferner löst man 15 g

[1]) Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe Bd. 1, S. 232.

[2]) Annal. chim. phys. 1868, 55.

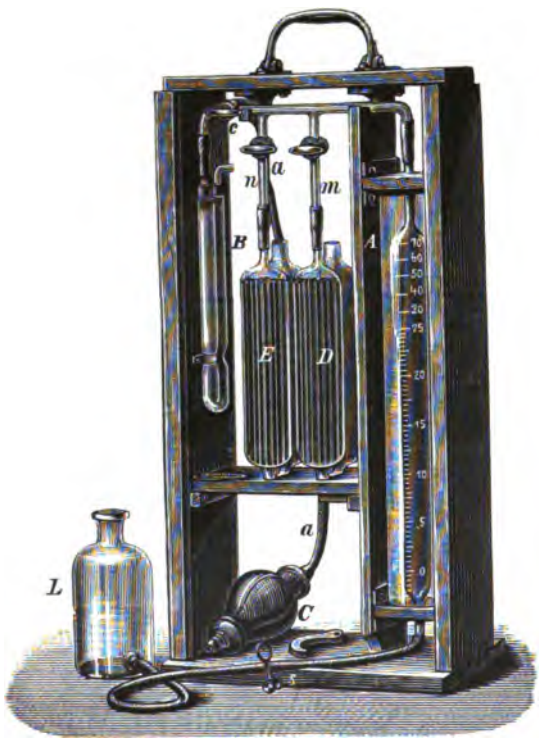
[3]) Annal. des mines 1875, 485 u. 501.

[4]) Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe S. 245—250; Jahresbericht 1880, 230.

[5]) Fig. 74 zeigt den vereinfachten Apparat mit nur 2 Absorptionsröhren *D* und *E*; der größere hat noch eine gleiche (*F*) für Kohlenoxyd.

Pyrogallussäure in 30 ccm heißem Wasser, fügt 80 ccm der obigen Kalilauge hinzu und gießt das Gemisch in das zweite Gefäß *E* zum Lösen des Sauerstoffs. Man schließt die Glashähne, stellt den Hahn *c* wagerecht und hebt die Flasche *L* so, daß das Wasser die Bürette *A* füllt, gibt dem Hahn *c* eine Vierteldrehung nach links, so daß die zweite Durchbohrung zum Rohr *B* führt, öffnet den Hahn des Gefäßes *D*, senkt die Flasche *L* und öffnet vorsichtig den auf den Schlauch *s* gesetzten Quetschhahn, so daß die Kalilauge bis zur Marke *m* aufsteigt, worauf der Hahn geschlossen wird. In gleicher Weise werden auch die Flüssigkeiten des Gefäßes *E* bis zur Marke aufgesaugt, wobei das Auge stets auf die aufsteigende Flüssigkeit gerichtet ist[1]). Dann werden die drei Stopfen mit den Glasröhren luftdicht aufgesetzt. In Röhre *B* bringt man lose Baumwolle, setzt die Stopfen wieder ein und verbindet das Röhrchen *m* mittels eines Gummischlauches mit dem Glasrohre, oder bei hohen Temperaturen Porzellanrohre, welches mit Lehm o. dgl. luftdicht in den Rauchkanal o. dgl. eingesetzt ist, um den Zutritt der atmosphärischen Luft zu verhüten.

Fig. 74.



Zur Probe, ob der Apparat dicht ist, stellt man den Hahn *c* wagerecht, preßt den Schlauch unmittelbar an dem Rohr, im Rauchkanal mittels Quetschhahns oder der Hand fest zu und öffnet den Quetschhahn des Schlauches *s*. Die Wassersäule in *A* sinkt etwas, muß dann aber völlig fest stehen bleiben, da ein fortgesetztes langsames Sinken irgend

[1]) Es empfiehlt sich, diese Handhabung zunächst mit reinem Wasser einzuüben und erst dann die Absorptionsflüssigkeiten einzufüllen.

eine Undichtigkeit verraten würde, die natürlich zunächst beseitigt werden muß, sei es durch besseres Überziehen des Schlauches, festes Eindrücken der Stopfen oder Schmieren der Glashähne mit Vaseline.

Nachdem man die Bürette *A* durch Heben der Flasche *L* bis zur Marke 100 mit Wasser gefüllt hat, stellt man den Hahn *c* so, daß die Verbindung von dem Gummisauger *C* durch das Rohr *B* mit dem Rauchkanal hergestellt ist, und saugt durch 10—12maliges Zusammenpressen von *C* so lange, bis die ganze Leitung sicher mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt ist. Dieses geschieht am bequemsten in der Art, daß man mit der linken Hand *C* zusammenpreßt, dann mit dem Daumen der rechten Hand den Röhrenansatz *r* schließt und nun durch Öffnen der linken Hand den Ballon aufblähen läßt, den Daumen lüftet, *C* wieder zusammenpreßt u. s. w., bis der Zweck erreicht ist. Nun stellt man den Hahn *c* wieder wagerecht, öffnet den Quetschhahn von *s* und senkt die Flasche *L*, so daß sich die Bürette *A* mit dem zu untersuchenden Rauchgase bis zum Nullpunkt anfüllt, worauf *c* durch Vierteldrehung nach links wieder geschlossen wird. Das Gas ist jetzt zwischen den Glashähnen und der Wassersäule in *A* eingeschlossen.

Zur Bestimmung der Kohlensäure öffnet man den Hahn von *D* und hebt *L* mit der linken Hand, so daß beim Öffnen des Quetschhahnes auf *s* mit der rechten Hand das Gas in die Flasche *D* übertritt, senkt *L* wieder, bis die Kalilauge in *D* etwa zur Schlauchverbindung unter *m* reicht, und treibt das Gas noch einmal durch Heben von *L* in das Kaligefäß. Durch Senken der Flasche *L* und vorsichtiges Öffnen des Quetschhahnes läßt man nun die Kalilauge wieder bis zur Marke *m* aufsteigen, schließt den Glashahn, öffnet den Quetschhahn, hält die Flasche *L* so neben die Bürette, daß das Wasser in beiden Gefäßen gleich hoch steht, schließt den Quetschhahn wieder und liest endlich das zurückgebliebene Gasvolum ab. Der Stand des Sperrwassers gibt direkt den Prozentgehalt des untersuchten Gases an Kohlensäure. In gleicher Weise läßt man das Gas in das Gefäß *E* zwei- bis dreimal übertreten, bis keine Volumabnahme mehr erfolgt; die Ablesung nach der erfolgten Einstellung gibt die Menge der Kohlensäure und des Sauerstoffs zusammengenommen. (Durch gleiche Behandlung des Gases in dem Gefäße *F* des großen Apparates kann noch das Kohlenoxyd absorbiert werden.) Die Absorptionsfähigkeit der Kupferchlorürlösung wird aber schon nach kurzem Gebrauch unsicher (vgl. S. 217). Verf. zieht daher vor, diese Probe auf Kohlenoxyd nicht auszuführen, und verwendet jetzt nur noch den kleineren Apparat (Fig. 74). Ob nennenswerte Mengen Kohlenoxyd vorhanden sind, ersieht man ja schon an dem Gehalt an Kohlensäure und Sauerstoff (vgl. S. 214, Note 1). Will man das Kohlenoxyd wirklich bestimmen, so ist das genaue Verfahren S. 234 vorzuziehen. Übrigens

kommt Kohlenoxyd in den Feuergasen bei Gegenwart von freiem Sauerstoff bei weitem nicht so oft vor, als meist auf Grund ungenauer Versuche angenommen wird.

Ist so die Analyse beendet, so stellt man den Hahn *c* wieder wagerecht, hebt *L*, öffnet den Quetschhahn und läßt das Wasser in der Bürette bis auf 100 aufsteigen, stellt *c* wieder senkrecht, füllt mittels *C* die Leitung mit dem zu untersuchenden Gase und nimmt eine neue Probe. Man kann so alle fünf Minuten eine bis auf $^1/_5$ Proz. genaue Analyse ausführen.

Wird die Absorption nach längerem Gebrauch oder zahlreichen Analysen (etwa 100 in einem Tage) träge, so entleert man mittels eines kleinen Hebers die Gefäße, spült mit destilliertem Wasser nach und füllt sie von neuem mit Kalilauge, Pyrogallat (bezw. Kupferchlorür). Sollte bei der Arbeit durch Unachtsamkeit die Absorptionsflüssigkeit in das Hahnrohr steigen, so hebt man die Flasche *L*, öffnet den Quetschhahn und spült so durch das destillierte Wasser die Lösung in das Gefäß zurück. Gelingt dieses nicht ganz, so zieht man den Schlauch *a* von Hahn *c* ab, gibt letzterem eine halbe Umdrehung und läßt durch Heben von *L* so lange Wasser durch das Hahnrohr und den Hahn *c* ablaufen (die übrigen sind geschlossen), bis dasselbe völlig rein ist. Wurde dabei das Sperrwasser in der Bürette unrein, so muß es erneuert werden.

Man stelle den Apparat nie zur Seite, bevor man nicht sämtliche Glashähne neu mit Vaseline gefettet hat.

Auf Grund der Erfahrungen, welche Verf. bei mehr als 4000 Gasanalysen gesammelt hat, hält er zur Beurteilung von Dampfkesselfeuerungen[1]), Stubenöfen, Sammelheizungen, Ziegel- und Porzellanöfen, Ultramarinöfen, Sodaschmelzöfen, Pottascheöfen[2]) u. dgl. den beschriebenen Apparat für den handlichsten[3]).

G. Lunge[4]) hat die Orsatsche Konstruktion in folgender Weise verbessert, um auch den Wasserstoffgehalt der Gase bestimmen zu können. Gefäß *h* (Fig. 75) ist bis zu einer am kapillaren Halse angebrachten Marke mit reinem Wasser gefüllt. *e* ist ein einfacher Durchgangshahn,

---

[1]) Dingler, P. J. 1878, 229, 130: 1879, 232, 346; 233, 183; Jahresber. 1881, 146, 1045 u. 1050; 1882, 131; 1883, 1289; 1885, 1295.

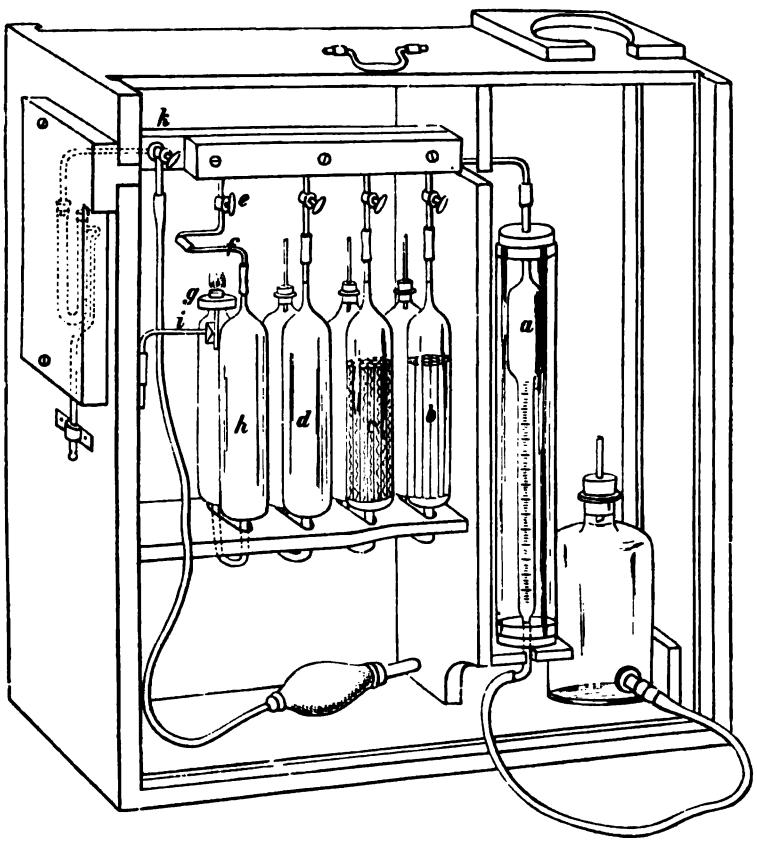
[2]) Fischers Jahresber. 1878, 431; 1880, 274; 1881, 35 u. 1047; Taschenbuch für Feuerungstechniker 5. Aufl., S. 126—160.

[3]) Der Apparat ist auch vorteilhaft zu verwenden zur Untersuchung der Hochofen- und Kupolofengase (Jahresber. 1879, 71; 1884, 37; 1885, 37), der Beurteilung von Puddelöfen (Jahresber. 1881, 35), der Saturationsgase in Zuckerfabriken, zur Beurteilung von Erdöllampen und Gaskraftmaschinen (Jahresber. 1883, 1229) u. dgl.

[4]) Chem. Ind. 1882, 77; Dingler, P. J. 245, 512.

an welchen eine zweimal rechtwinklig gebogene Kapillare angeschmolzen ist. Die ebenfalls zweimal im rechten Winkel gebogene Verbrennungskapillare *f*, welche ein Schnürchen von Palladiumasbest enthält, kann durch das leicht bewegliche, in einer federnden Hülse steckende Spirituslämpchen *g* erwärmt werden.

Fig. 75.



Hat man Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd[1]) zur Absorption gebracht, so bringt man zu dem in der Meßbürette *a* befindlichen Gas-

[1]) Wenn das Kohlenoxyd nur in geringen Mengen (nicht über 2—3 Proz.) vorhanden ist, so kann man zur Bestimmung des Wasserstoffes besser die Absorption durch Kupferchlorür unterlassen und das (seinem Prozentgehalte nach durch einen vorherigen Versuch ermittelte) Kohlenoxyd direkt mit dem Wasserstoff verbrennen.

reste durch Öffnen des Hahnes *k* und Tiefstellen der Flasche so viel Luft, daß das Gesamtvolumen nahezu 100 ccm beträgt, d. h. nahe den Nullpunkt der Teilung erreicht. Hat man es mit einem besonders wasserstoffreichen Gase zu tun, so saugt man nach der ersten Verbrennung und Feststellung der Volumenkontraktion nochmals Luft ein und verbrennt nochmals. Oder man führt durch *k* Sauerstoffgas statt Luft ein und verbrennt nur einmal.

Hat man nach Zuführung von Luft (bezw. Sauerstoff) das Gesamtvolumen abgelesen, so zündet man das Lämpchen *g* an und erwärmt die Verbrennungskapillare mäßig, sodaß man sie gerade für einen Augenblick anrühren kann, ohne sich die Finger zu verbrennen. Nun hebt man die Standflasche etwas, um das Gas in *a* unter einen geringen Überdruck zu bringen, öffnet Hahn *e* und schickt durch weiteres Heben der Flasche oder durch sanftes Öffnen eines ihr benachbarten Quetschhahnes, nach Hochstellung der Flasche, das gesamte Gas nach *h*, wobei der Palladiumasbest an dem dem Gasstrome entgegengesetzten Ende in lebhaftes Glühen gerät. Hat das Wasser die obere Marke von *a* erreicht, so befördert man das durch dieses einmalige Hinüber- und Herüberführen meistens vollständig von Wasserstoff befreite Gas nach *a* zurück und liest ab. Vorsichtshalber kann man das Hin- und Herführen des Gases noch einmal wiederholen und sich von der Konstanz des Volumens überzeugen.

Wie schon S. 217 erwähnt wurde, ist die Absorption des Kohlenoxydes durch Kupferchlorür keine angenehme quantitative Bestimmung, was man namentlich bei kohlenoxydreichen Gasen zu beachten hat. Man muß deshalb nach beendeter Wasserstoffabsorption und nach Ablesung der Volumenkontraktion das Gas noch in dem Absorptionsgefäße *b* von seinem vom Kohlenoxyd herrührenden Kohlensäuregehalte befreien und alsdann die Gesamtkontraktion in der Meßbürette *a* ablesen.

Beispiel. Ein Generatorgas gab in der Meßbürette *a* folgende Ablesungen:

1. Nach Absorption der Kohlensäure 3,2
2. - - des Sauerstoffes 3,2
3. - - - Kohlenoxydes 24,2
4. Nach Vermischung mit Verbrennungsluft 9,9
   (also 24,2 — 0,9 = 23,3 Luft hinzugeführt)
5. Nach Verbrennung des Wasserstoffes 10,8
   (also 10,8 — 0,9 = 9,9 Kontraktion)
6. Nach Absorption der beim Verbrennen aus dem unabsorbierten Koblenoxyd gebildeten Kohlensäure . . 11,4
   (also 11,4 — 0,9 = 10,5 Gesamtkontraktion).

Man hat also in diesem Generatorgase:

Kohlensäure	3,2 Proz.
Sauerstoff	0,0 -
Kohlenoxyd[1])	21,6 -
Gasrest (Stickstoff, Wasserstoff und etwas Methan)	75,2 -
	100,0 Proz.

Die Gesamtkontraktion des Volumens nach der Verbrennung des Wasserstoffes und nach Absorption der vom unabsorbierten Kohlenoxyd herrührenden Kohlensäure betrug = 10,5. Da nun das in diesen 10,5 ccm enthaltene Volumen Kohlensäure (11,4 — 10,8 = 0,6 ccm) genau gleich ist dem ursprünglich vor der Verbrennung vorhandenen unabsorbierten Kohlenoxyd (also ebenfalls 0,6 ccm) und da ferner sowohl 2 Vol. Wasserstoff als 2 Vol. Kohlenoxyd je 1 Vol. Sauerstoff zur Verbrennung gebrauchen, um in Form von Wasser bezw. Kohlensäure nach vollzogener Gesamtkontraktion verschwunden zu sein, so findet man durch Multiplikation letzterer mit $^2/_3$ das ursprünglich im Generatorgase vor der Verbrennung vorhandene Gesamtvolumen Wasserstoff + (nach der Absorption des CO) unabsorbiert gebliebenes Kohlenoxyd. Die Gesamtkontraktion $10{,}5 \times {}^2/_3$ gibt 7,0 ccm oder Vol.-Proz. Wasserstoff + unabsorbiert gebliebenes Kohlenoxyd. Letzteres ist aber gleich dem nachträglich absorbierten Volumen Kohlensäure, also + 0,6 ccm oder Vol.-Proz. Man hat also gefunden:

Kohlensäure	3,2 Proz.
Sauerstoff	0,0 -
Kohlenoxyd	21,6 -
Wasserstoff (7,0 — 0,6)	6,4 -
Stickstoff und etwas Methan	68,8 -
	100,0 Proz.

W. Hempel[2]) hat die Ettlingsche Gaspipette[3]) in mannigfaltiger Weise ausgebildet. Die Gasbürette (Fig. 76) besteht aus den beiden Glasröhren *a* und *b*, welche in mit Blei beschwerte Holzfüße eingesetzt sind und durch einen etwa 120 cm langen, dünnen Gummischlauch miteinander in Verbindung stehen. Die Röhren *a* und *b* sind innerhalb der Holzfüße rechtwinklig umgebogen und konisch verengt, das aus dem Holze herausragende Ende hat etwa 4 mm äußeren Durchmesser und ist etwas aufgekröpft, so daß ein überzogener Gummischlauch dicht daran befestigt werden kann. Die Meßröhre *b* verläuft an ihrem oberen Ende

[1]) Es wurden absorbiert: 24,2—3,2 = 21,0 Proz. Kohlenoxyd. Ferner nachträglich noch absorbiert 11,4—10,8 = 0,6 Proz. von der Verbrennung des unabsorbierten Kohlenoxyds.

[2]) W. Hempel, Gasanalytische Methoden (Braunschweig 1890); Zsch. f. anorg. Chem. 1902, 445.

[3]) Vgl. Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe Bd. 1 S. 241.

in ein etwa $^1/_2$ bis 1 mm weites, 3 cm langes, starkwandiges Röhrchen, an welches ein kurzes Stück neuer, schwarzer Gummischlauch befestigt ist. Ein Quetschhahn schließt, indem man das Gummistück dicht hinter der Glasröhre zuklemmt, dieselbe in genügender Weise ab.

Die Absorptionspipette (Fig. 77) besteht aus zwei großen Kugeln *a* und *b*, welche durch die Röhre *d* miteinander verbunden sind, und dem doppelt gebogenen, $^1/_2$ bis 1 mm weiten, ganz starkwandigen Glas-

Fig. 76.

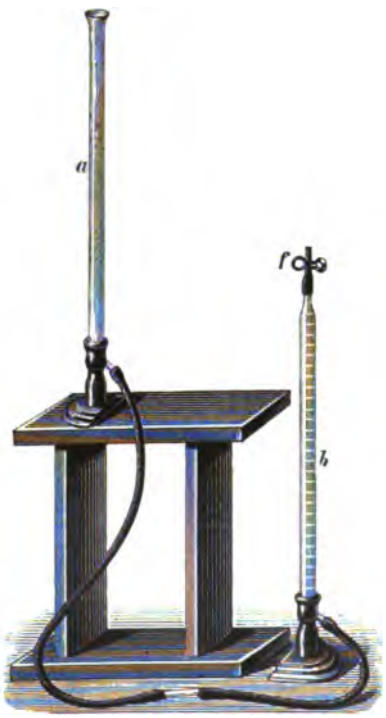
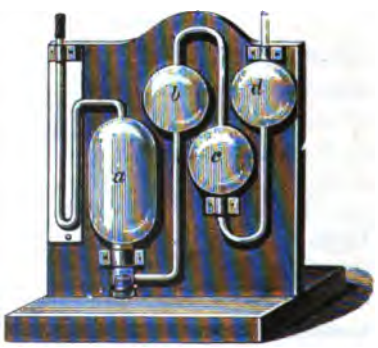


Fig. 77.

Fig. 78.



rohre („Kapillarrohre") *c*. Kugel *a* faßt etwa 100 ccm, *b* 150 ccm, damit, wenn *b* mit 100 ccm Gas gefüllt ist, noch hinlänglicher Raum für das Absorptionsmittel darin bleibt. Um die Pipette vor dem Zerbrechen zu schützen und eine leichtere Handhabung zu ermöglichen, ist sie auf eine mit Fuß versehene Holzfassung geschraubt. Bei *m* ist, um den Flüssigkeitsfaden in der Kapillare erkennbarer zu machen, eine weiße Porzellanplatte eingelassen.

Die Absorptionspipette für **feste** Reagentien ist wie die vorige konstruiert, nur daß sie statt der Kugel *b* einen zylindrischen Teil

a (Fig. 78) hat, welcher durch einen unten befindlichen halsförmigen Ansatz mit festen Körpern (Phosphor u. dgl.) gefüllt werden kann. Man wendet die zusammengesetzte Absorptionspipette da an, wo an der Luft veränderliche Absorptionsmittel (wie Pyrogallussäurelösung oder ammoniakalisches Kupferchlorür) oder lästige Dämpfe ausstoßende Substanzen (wie Brom) benutzt werden. Die eigentliche Absorptionsvorrichtung ist bei dieser Pipette *a* und *b*, während das Kugelpaar *c* und *d* nach Eingießen von etwas Wasser einen hydraulischen Verschluß bildet.

Zur Füllung der Pipetten mit Absorptionsflüssigkeit gießt man bei der einfachen Absorptionspipette (Fig. 77) die Flüssigkeit in den weiten Rohransatz von *a* und saugt die in *b* befindliche Luft durch das Kapillarrohr *c* vorsichtig ab. Nach der Füllung soll die Kugel *b* vollständig und bis in die heberförmige Biegung des Kapillarrohres hinein gefüllt sein, während die Kugel *a* nahezu leer bleibt. Die Füllung der zusammengesetzten Absorptionspipette (Fig. 78) geschieht am besten dadurch, daß man auf das Kautschukende des an die Kugel *a* angeschmolzenen Kapillarrohres ein wenigstens meterlanges Trichterrohr aufsetzt, durch welches man die Absorptionsflüssigkeit eingießt.

Zur Ausführung der Analyse entfernt man die Verbindungskapillare *E* (Fig. 80), hebt die vorher mit Wasser gefüllte Standröhre *B* mit der linken Hand empor und öffnet mit der rechten den Quetschhahn *f* der Meßröhre *A*, bis diese gefüllt ist und das Wasser auszutreten beginnt. Nunmehr verbindet man den Schlauch des Quetschhahnes *f* mit dem bereits mit Gas gefüllten Saugrohre, setzt die Standröhre auf den Boden des Zimmers und läßt das Gas durch Öffnen des Quetschhahnes *f* in die Meßröhre eintreten.

Um nun 100 ccm Gas zur Abmessung zu bringen, füllt man in die Bürette zunächst etwas mehr als 100 ccm Gas, preßt dasselbe durch Heben der Standröhre auf ein kleineres Volumen als 100 ccm zusammen, klemmt den Verbindungsschlauch bei *g* mit dem Daumen und Zeigefinger der rechten Hand ab, senkt das Standrohr wieder und läßt nun durch vorsichtiges Lüften des Schlauches so viel Wasser zurücktreten, daß die Nullmarke eben erreicht wird. Öffnet man dann den Quetschhahn *f* des Meßrohres einen Augenblick, so gleicht sich der Druck mit dem der äußeren Atmosphäre aus. Die Bürette enthält nunmehr 100 ccm Gas, wovon man sich durch eine Kontrollablesung bei in eine Ebene gebrachten Oberflächen der die Röhren erfüllenden Wassersäulen überzeugt.

Hierauf wird in der aus Fig. 79 ersichtlichen Weise die Pipette durch die Verbindungskapillare *E* mit der Bürette verbunden. Um zu vermeiden, daß hierbei kleine Luftblasen eingeschlossen werden, füllt man vor dem Einstecken der Verbindungskapillare das über dem Quetschhahn *f* befindliche Gummistück mit Wasser, steckt die Verbindungs-

kapillare in das Gummistück, wodurch sie sich vollständig mit Flüssigkeit füllt, und schiebt sie in das mit zwei Fingern der rechten Hand gefaßte und dabei durch Breitdrücken von ihrem etwaigen Luftinhalt entleerte Gummistück *i* der Pipette. Öffnet man hierauf den Quetschhahn *f*, indem man gleichzeitig die Standröhre *a* hebt, so strömt das zu untersuchende Gas durch das Verbindungsrohr in die Absorptionspipette. Ist das Gas übergeströmt, so läßt man noch etwa $^1/_2$ ccm Wasser nachtreten, wodurch das Kapillarrohr ausgespült und von dem vorher darin

Fig. 79.

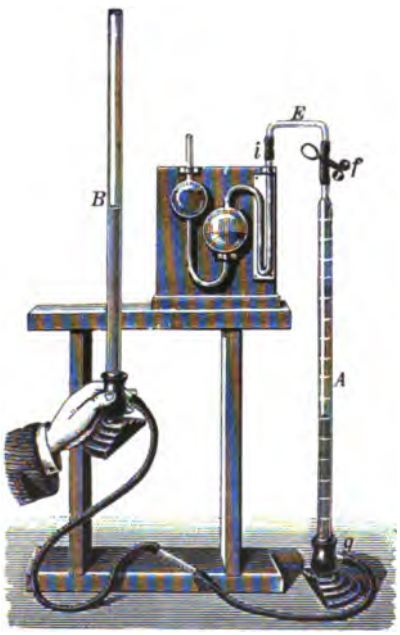
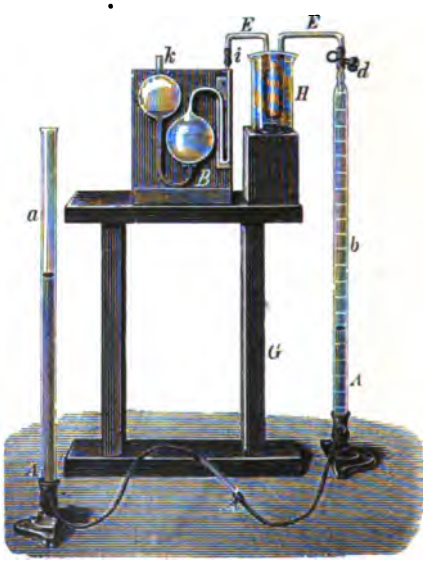


Fig. 80.



enthaltenen Absorptionsmittel hinlänglich befreit wird. Das Gas befindet sich nun zwischen zwei Flüssigkeitssäulen, dem Absorptionsmittel und dem die Kapillare erfüllenden Wasser abgeschlossen. Jetzt löst man, nachdem die Bürette mittels des Quetschhahns *f* geschlossen ist, die Verbindung mit derselben und bringt durch gelindes Schwenken derselben das Gas zur Absorption. Dann verbindet man Bürette und Pipette wieder und läßt, indem man das Standrohr auf den Fußboden stellt, das Gas in die Bürette zurückströmen, wobei man acht hat, daß das Absorptionsmittel nur bis eben in den aufsteigenden Endschenkel der Pipettenkapillare, nicht aber in die Verbindungskapillare *E* dringt.

Man schließt den Quetschhahn, entfernt die Pipette, hebt die Standröhre so hoch, daß beide Wasserspiegel in gleiche Ebene fallen, und liest ab.

In gleicher Weise kann man bei jedesmal gewechselter Pipette einen zweiten, dritten u. s. w. Gasbestandteil zur Absorption bringen.

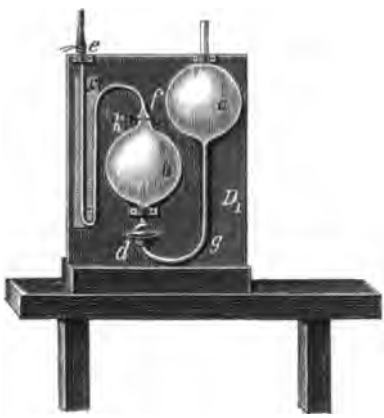
Zur Bestimmung von Wasserstoff und Methan wird zunächst der Wasserstoff durch Palladiumschwamm absorbiert und hierauf das Methan durch Explosion verbrannt. Während reines Palladium sich indifferent gegen ein Gemisch von Wasserstoff, Sumpfgas und Stickstoff verhält, tritt beim Zusammenbringen dieser Gase mit oxydulhaltigem Palladium zunächst eine teilweise Verbrennung des Wasserstoffes unter Freiwerden von Wärme ein, welche das beigemengte metallische Palladium auf die Temperatur bringt, wo es große Massen von Wasserstoff durch Okklusion absorbieren kann. Der Vorgang bei dieser Reaktion ist also teils Verbrennung, teils Okklusion.

4—5 g Palladiumschwamm werden in Portionen von etwa je 1 g auf dem Deckel eines Platintiegels bis nahe zum Glühen erhitzt, damit er sich oberflächlich mit der zur Reaktion nötigen Oxydulhaut überzieht. Man füllt nun ein U-Rohr (von 4 mm lichter Weite und 20 cm Gesamtlänge) mit 4 g dieses präparierten Palladiumschwammes an, stellt es in ein Becherglas *H* (Fig. 80) und füllt dasselbe mit warmem Wasser, welches man auf 90—100° erhitzt. Dieses heiße Wasser dient anfangs zum Einleiten der Reaktion, späterhin zur Abkühlung, damit infolge zu hoher Temperatur nicht auch das Sumpfgas teilweise verbrenne. Man mißt nun das nach Entfernung aller absorbierbaren Bestandteile bleibende Gasgemisch von Wasserstoff, Sumpfgas und Stickstoff in der Bürette und verbindet mit derselben mittels der kapillaren Röhre *E* das die U-förmige Palladiumröhre enthaltende Becherglas und letzteres ebenfalls durch eine Kapillarröhre *E* mit einer bis etwas unter *i* mit Wasser gefüllten Gaspipette, welche lediglich dazu dient, ein wiederholtes Überführen des zu untersuchenden Gases durch das Palladiumrohr zu ermöglichen. Man verwendet dazu zweckmäßig die mit destilliertem Wasser gefüllte Explosionspipette (Fig. 81). Man treibt nun das Gas nach dem Öffnen des Quetschhahnes *d* durch Heben und Senken des Rohres *a* dreimal hin und her durch das Palladium. Hierauf ersetzt man das heiße Wasser im Becherglas durch solches von Zimmertemperatur und führt den Gasrest noch zweimal hin und her, um denselben vollständig abzukühlen. Es gelingt so, den Wasserstoff bis auf die letzte Spur zur Absorption zu bringen. Führt man dann das Gas so weit in das Meßrohr, daß das Wasser in der Pipette wieder bei *i* steht, so entspricht die Differenz der beiden Messungen vor und nach der Absorption dem Wasserstoffgehalt + der Menge Sauerstoff, welche in dem U-Rohre vorhanden war. Diese Luftmenge und damit ihr Sauerstoffgehalt läßt sich

ein für allemal dadurch ermitteln, daß man das mit Palladium gefüllte U-Rohr an der einen Seite mit einem Glasstopfen und Gummistück verschließt und es durch Einstellen in Wasser auf etwa 9° abkühlt, dann durch eine Kapillare mit der ganz mit Wasser gefüllten Bürette in Verbindung setzt und nun durch Einstellen in siedendes Wasser die Temperatur auf 100° bringt. Die Ausdehnung der eingeschlossenen Luft entspricht dann einer Temperaturdifferenz von 91°, also dem dritten Teil des eingeschlossenen Gasvolumens.

Das Palladium wird nach der Reaktion regeneriert, indem man zunächst durch Überleiten von Luft, wobei eine starke Erhitzung eintritt, etwaige tropfenförmige Feuchtigkeit wegschafft, so daß das Palladium sich als staubtrockener Körper leicht aus dem Rohr herausschütten läßt, und dann, wie oben angegeben, durch Glühen auf dem Deckel eines Platintiegels oberflächlich oxydiert. Da keine Luft dem Gasreste beigemischt werden muß, so kann derselbe unverdünnt und in seiner ganzen Menge verwendet werden. Dagegen versagt das Verfahren nach Drehschmidt leicht bei Gegenwart von Kohlenoxyd, schweren Kohlenwasserstoffen, Salzsäure u. dgl.

Fig. 81.



Das nach Absorption des Wasserstoffs durch Palladium noch übrige Gemenge von Sumpfgas und Stickstoff wird nun in die Explosionspipette (Fig. 81) gebracht. Dieselbe besteht aus den beiden 150—200 ccm großen, durch das Rohr *g* miteinander verbundenen Kugeln *a* und *b*, an welche sich das Kapillarrohr *c* anschließt. Bei *f* sind zwei feine Platindrähte eingeschmolzen, die in leitender Verbindung mit den kupfernen Ösen *k* stehen, bei *d* befindet sich ein großer, schwach gefetteter Glashahn. Die Pipette ist mit verdünnter Kalilauge oder Wasser gefüllt.

Man führt nun zunächst das in der Bürette abgemessene, zu untersuchende Gas ein, dann die zu dessen Verbrennung nötige Luft so, daß die Kapillare *c* vollständig mit Wasser erfüllt ist. Man verschließt hierauf den Glashahn *d* und das Gummistück mit einem starken Quetschhahn und Glasstöpsel, mischt die Gase durch Schütteln und bringt zur Explosion, indem man die Ösen *k* mit den Poldrähten eines Induktionsapparates in Verbindung bringt und den Strom schließt. Hierauf öffnet man den Hahn *d* und absorbiert die gebildete Kohlensäure durch Schüt-

teln. War die Pipette statt mit verdünnter Kalilauge mit Wasser gefüllt, so führt man den Gasrest nach der Verbrennung in die Gaspipette mit Kalilauge über und aus dieser in die Bürette. Der dritte Teil der Kontraktion entspricht dem Volumen des Methans. Der so gefundene Wert, von der Gesamtmenge des zu verbrennenden Gases abgezogen, entspricht dem Stickstoff. Enthält der zu explodierende Gasrest auf 100 Vol. nicht brennbaren Gases weniger als 26 Vol. brennbares Gas, so mischt man Knallgas zu, und zwar in solchem Verhältnisse, daß das zu explodierende Gemenge alsdann 26—64 (am besten 26—40) Vol. brennbares Gas enthält.

Diesem etwas mißlichen Explosionsverfahren ist die von Cl. Winkler[1]) vorgeschlagene explosionsfreie Verbrennung des Methans mittels eines elektrisch glühenden Palladiumdrahtes vorzuziehen.

Zur Untersuchung von Generatorgas, Mischgas oder Wassergas verwendet Verf.[2]) seit Jahren den Apparat (Fig. 83)[3]). Derselbe besteht wesentlich aus dem birnenförmigen Arbeitsbehälter *A*[4]) und dem mit Standrohr *D* verbundenen Meßrohr *M*. Trägt das Meßrohr Millimeterteilung (wie in der Abbildung angedeutet), so muß es durch Ausmessen mit Quecksilber kalibriert werden; bei Kubikzentimeterteilung trägt das Meßrohr in gleicher Höhe dieselben Teilstriche, lediglich der bequemen Einstellung wegen. Die beiden Quecksilberflaschen *F* und *L* hängen in entsprechend ausgeschnittenen Holzstücken z, welche durch Blechstreifen *m* mit Gelenk bezw. Bügel *w* verbunden sind und dadurch leicht und sicher an den mit entsprechenden Einkerbungen versehenen Holzstäben *H* in beliebiger Höhe aufgehängt werden können. Das unten eingesetzte oder seitlich an *A* angeschmolzene Rohr *a* ist durch starkwandigen Kautschukschlauch mit *F* verbunden. Der Zünder *g* besteht aus einem Nickelrohr, durch welches ein Nickeldraht *v*, durch ein Glasrohr isoliert, geführt ist. Oben sind beide Teile mit Ansätzen ver-

[1]) Zsch. analyt. Chemie 28, 286.

[2]) Zsch. f. angew. Chem. 1890, 591.

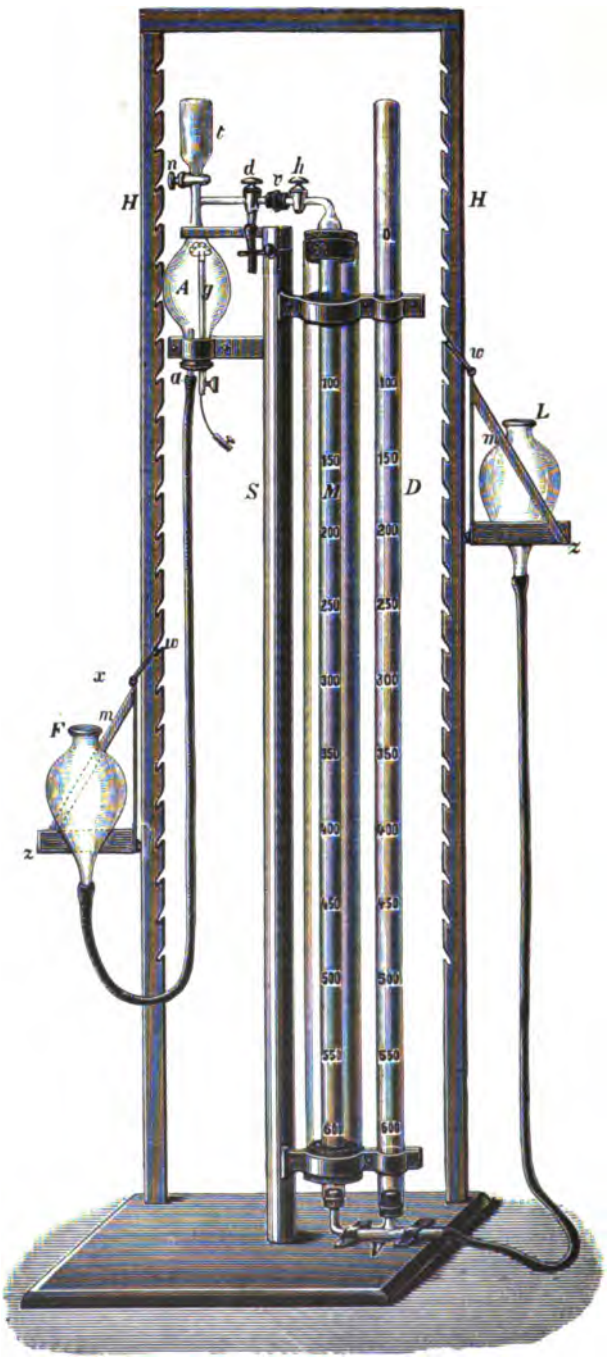
[3]) Böckmann bemerkt dazu in der 2. Auflage d. Buches S. 811: „Es ist sehr wohl zu beachten, daß der Fischersche, mit Quecksilberfüllung und beschränkten Mengen von Absorptionsflüssigkeit arbeitende Apparat, was Genauigkeit der Resultate betrifft, nicht den bisher beschriebenen, Wasser als Sperrflüssigkeit und größere Mengen von Absorptionsmitteln anwendenden Apparaten (S. 228), sondern den wissenschaftlich vollkommen exakten gasanalytischen Methoden, wie von Bunsen u. s. w., anzureihen ist, mit welcher hohen Genauigkeit eine sehr befriedigende praktische Handlichkeit des Apparates sich vereinigt."

[4]) Es ist zu beachten, daß der obere Teil von *A* so weit ist, daß kein Tropfen hängen bleibt.

Fig. 83.

Fig 82.

g
v


t
n
d
v
h
H
H
A
g
a
w
L
m
S
M
D
z
x
w
m
F
z
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600

sehen, welche durch einen spiralförmig gewundenen Platindraht verbunden sind (Fig. 82). Unten ist die Vorrichtung mit zwei Klemmschrauben versehen. Damit der Platindraht gleichmäßig glüht, ohne abzuschmelzen, empfiehlt es sich, in den Stromkreis einen veränderlichen Widerstand einzuschalten und mit der abnehmenden Stromstärke entsprechend zu verringern; bei Verwendung von 3 Elementen kann man so sehr bequem den Draht 1—1½ Minuten, also genügend lange, rotglühend erhalten; wird der Draht hellrot glühend, so ist der Vorsicht wegen der Widerstand zu vergrößern, damit der Draht nicht abschmilzt. Die Verbindung bei *c* wird durch Gummischlauch und Messingschelle bewerkstelligt[1]).

Bei Ausführung der Analyse zieht man Zünder *g* nach unten (so daß die Drahtschlinge in den unteren Teil von *A* kommt), füllt *A*, *M*, *D* durch Heben der beiden Flaschen mit Quecksilber, schließt die Quetschhähne auf den Schläuchen und die drei Glashähne, so daß das Schlauchende des Dreiweghahnes *d*[2]) mit Wasser oder Quecksilber gefüllt bleibt, steckt das eine ausgezogene Ende der die Gasprobe enthaltenden zugeschmolzenen Glaskugel (S. 215) hinein, bricht die Spitze innerhalb des Schlauches ab, taucht das andere Ende in Wasser (oder Quecksilber), bricht auch hier die Spitze ab, dreht Hahn *d* so, daß die Verbindung mit *A* hergestellt ist, und saugt die Gasprobe durch Senken der Quecksilberflasche *F* nach *A* herüber. Nun dreht man Hahn *d* und *h* um 90° und treibt durch Heben der Quecksilberflasche *F* und Senken der anderen Flasche *L* die erforderliche Menge des Gases in das Meßrohr *M*. Ist im Behälter *A* ein Gasrest und etwaiges übergesogenes Wasser enthalten, so drückt man diese durch Hahn *d* nach außen. Nun wird die Gasprobe gemessen, durch Trichter *t* 0,3—0,5 ccm Kalilauge in Behälter *A* gelassen, dann die Gasprobe aus *M* nach *A* übergeführt, nach der Bindung der Kohlensäure wieder nach *M*; man läßt dabei aber die Kalilauge nur bis zu einer Marke unmittelbar vor *d* steigen, welche bei der Kalibrierung des Rohres berücksichtigt werden kann. Ist so Kohlensäure bestimmt und auf Sauerstoff (welcher aber in Heizgasen selten vorhanden ist) mit Pyrogallol[3]) geprüft, so muß Behälter *A* bis Hahn *d* sorgfältig gereinigt werden, da sonst nach der Verbrennung ein Teil der gebildeten Kohlensäure sofort gelöst wird, so daß die Kontraktion zu groß ausfällt. Dieses geschieht durch Eingießen von 10—20 ccm Wasser in den Trichter *t*, Senken der Flasche *F*, dann Heben derselben, so daß

---

[1]) Die Entfernung zwischen *v* und *d* wird etwas größer genommen, als die Figur angibt.

[2]) Hahn *d* muß des sicheren Abschlusses wegen 12 bis 15 mm dick sein.

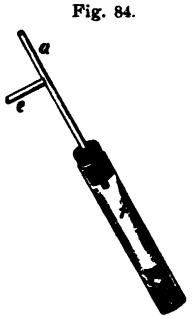
[3]) Da Behälter *A* bereits überschüssige Kalilauge enthält, so läßt man durch Hahn *n* lediglich etwa 0,1 ccm Pyrogallussäurelösung (1 : 3) zutreten.

die Flüssigkeit durch Hahn *d* in eine (durch ein kurzes Glasrohr und längeren Schlauch damit verbundene) Flasche abfließt. Dieses wird zwei- bis viermal wiederholt[1]).

Zur Verbrennung des Wasserstoffs, Kohlenwasserstoffs und Kohlenoxyds saugt man durch Hahn *n* die erforderliche Menge atmosphärische Luft in Rohr *M* ein; für 100 T. Generatorgas genügen meist 120 T., für Mischgas 150 T. Luft[2]). Nach dem Messen werden Hähne *d* und *h* so gestellt, daß beim Heben der Flasche *L* das Gasgemisch in den Behälter *A* tritt. Sobald die Platinspirale des hochgeschobenen Zünders *g* (wie Fig. 83 zeigt) aus dem Quecksilber herausragt, schließt man den Strom, so daß die Spirale eben rotglühend wird, und treibt rasch den Rest des Gases ein. Die Verbrennung findet dann meist ohne, sonst aber jedenfalls mit völlig gefahrloser Verpuffung statt.

Will man Sauerstoff verwenden (was jedoch für technische Zwecke meist überflüssig ist), so stellt man diesen passend mit Kaliumchlorat her.

Fig. 84.



Man bringt etwa 2 g Kaliumchlorat in das kurze Reagensrohr *r* (Fig. 84), setzt den Stopfen auf, verbindet *e* mit einem Glasrohr, welches in ein Gefäß mit Wasser taucht (und lediglich als Sicherheitsventil dient), *a* mit dem Schlauchansatz des Hahnes *d* (Fig. 83). Mit einer kleinen Flamme bringt man die Sauerstoffentwickelung in Gang, läßt das Gas zunächst durch *e* entweichen, dann durch *d* und *n*, schließt *n* und senkt langsam Flasche *F*, so daß sich in *A* die genügende Menge reinen Sauerstoffs sammelt (der Überschuß entweicht durch *e*), von dem man die erforderliche Menge nach *M* überführt. Bei Verwendung von Sauerstoff findet meist Verpuffung statt, so daß Anfänger gut tun, das Gasgemenge so zu behandeln wie beim Wassergas.

---

[1]) Sollte durch Unachtsamkeit auch etwas Kalilauge über *d* hinaus bis *h* oder gar bis *M* gelangt sein, so läßt man nach beendeter Reinigung von Rohr *A* nochmals Wasser durch Trichter *t* eintreten, hebt *F*, bis alle Luft durch Hahn *n* und *d* (durch letzteren auch etwas Wasser) entfernt ist, worauf man den Quetschhahn auf dem Schlauchansatz schließt und durch Drehen der Hähne *d* und *h* um 90° das Wasser nach *M* übertreten läßt. Dann hebt man Flasche *L* und senkt *F*, so daß die Gasprobe, das Wasser und auch etwas Quecksilber nach *A* übertritt. Ist dieses geschehen, so läßt man nur die Gasprobe nach *M* zurücktreten, schließt Hahn *d* nach *M* zu ab, sobald die Flüssigkeit denselben fast berührt, sofort auch *h* und läßt nun das Wasser wieder durch *d* abfließen. Man sorgt dafür, daß das Schlauchende von *d* mit Wasser (oder Quecksilber) gefüllt bleibt.

[2]) Faßt das Meßrohr *M* 120 ccm, so nimmt man also für 50 ccm Generatorgas etwa 60 ccm Luft bezw. auf 50 ccm Mischgas 70 ccm Luft.

Da 100 ccm Wassergas 70—73 ccm Sauerstoff, somit etwa 360 ccm atmosphärische Luft erfordern, so sind auf 25 ccm Wassergas etwa 75 ccm Luft erforderlich. Will man (zur Erreichung größerer Genauigkeit) 40 ccm Wassergas verwenden, so nimmt man etwa 35 ccm Luft und 25 ccm Sauerstoff; man läßt so viel von dem Gemisch nach *A*, daß die Spirale des hochgeschobenen Zünders *g* (s. Fig. 82) außer Quecksilber ist, schließt Hahn *d*, senkt Flasche *F* (um die Verpuffung zu mäßigen), bringt Zünder *g* zum schwachen Glühen, unterbricht den Strom, läßt wieder etwa 30 ccm des Gasgemisches nach *A*, zündet bei geschlossenem Hahn *d* nochmals und behandelt dann den Rest ebenso. Dieses vorsichtige Verfahren ist besonders Anfängern zu empfehlen; nach einiger Übung kann man so verfahren, wie beim Generatorgas, nur muß Hahn *h* möglichst enggestellt werden, um ein Überschlagen der Verpuffung nach *M* zu verhindern. Eine Explosion ist dann ausgeschlossen.

Man läßt das Gasgemisch nach *M* nochmals zurücktreten und führt es über die glühende Platinspirale wieder nach *B*, dann zur Messung nach *M*. Man findet so die durch die Verbrennung bewirkte Kontraktion des Gasgemenges. Dann bestimmt man in der S. 235 besprochenen Weise die gebildete Kohlensäure und den überschüssigen Sauerstoff und hat dann alle zur Berechnung von CO_2, CO, CH_4, H, O und N erforderlichen Zahlen.

Um wissenschaftlich genaue Zahlen zu bekommen, sind *M* und *D* in Millimeter geteilt, und bei jeder Ablesung wird durch ein in den Wassermantel von *M* eingesetztes Thermometer die Temperatur, ferner Barometerstand und der Quecksilberstand in *M* und *D* (durch Lupe) abgelesen. Die Berechnung[1]) der erhaltenen Resultate geschieht dann auf 0^0 und 1000 mm Barometerstand nach

$$V = \frac{v\,(B - b - e)}{1000\,[1 + (0{,}00366\,t)]},$$

wobei *v* das abgelesene Volumen des Gases, *B* der Barometerstand (red. auf 0^0), *b* der Quecksilberstand in *M*—*D* und *e* die Spannung des Wasserdampfes bei t^0 bedeutet. Stellt man vor jeder Ablesung (mit Lupe) das Quecksilber in *D* und *M* genau gleich hoch, so ist die Berechnung auf 1000 mm und die Berücksichtigung des Barometerstandes überflüssig, so daß nur die etwaige Temperaturänderung des Wassers im Rohr *M* zu berücksichtigen ist. Bei einiger Vorsicht kann man aber auch diese vermeiden, so daß dann alle diese Korrektionen wegfallen.

Nun geben nach der Gleichung $CO + O = CO_2$ 2 Vol. Kohlenoxyd mit 1 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Kohlensäure, somit eine Kontraktion von $^1/_2$,

[1]) Ausführlich in Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe Bd. I, S. 88.

nach $CH_4 + 4\,O = CO_2 + 2\,H_2O$ 2 Vol. Methan mit 4 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Kohlensäure, somit eine Kontraktion von 2, und nach $H_2 + O = H_2O$ gibt Wasserstoff eine Kontraktion von $^3/_2$. Die drei Gase geben sonach eine Kontraktion von $^1/_2$ c, 2 m und $^3/_2$ w; die Gesamtkontraktion n ist gleich der Summe der einzelnen Verdichtungen, oder

$$n = {}^1/_2\,c + 2\,m + {}^3/_2\,w.$$

Ferner ist die Menge der gebildeten Kohlensäure $k = c + m$ und das Gesamtvolumen $V = c + m + w$, folglich die Menge von:

Wasserstoff $w = V - k$
Kohlenoxyd $c = {}^1/_2\,k + V - {}^3/_2\,n$
Methan $m = {}^3/_2\,k - V + {}^3/_2\,n$.

Ein Beispiel von Generatorgas möge diese Berechnung (abger. Zahlen) erläutern:

Angewendet . . . 60 ccm
Nach Abs. d. CO_2 . 56,1, somit 3,9 ccm CO_2
- Einl. v. Luft . 116,1, - 60 ccm Luft, darin 47,4 ccm N
- Verbrennung . 101,2, - n = 14,9
- Abs. d. CO_2 . 87,6, - k = 13,6
- Absorption d. Sauerstoffs . 85,7

Davon atm. Stickst. 47,4, folglich 38,3 ccm N u. V = (56,1 — 38,3) = 17,8.

Somit

17,8 — 13,6 =	4,2 ccm	Wasserstoff
4,5 + 17,8 — 10 =	12,3 -	Kohlenoxyd
9,1 — 17,8 + 10 =	1,3 -	Methan.

Zusammen:

Kohlensäure . . .	3,9	oder	6,5	Proz.
Kohlenoxyd . . .	12,3	-	20,5	-
Methan	1,3	-	2,2	-
Wasserstoff . . .	4,2	-	7,0	-
Stickstoff	38,3	-	63,8	-
	60,0	oder	100,0	Proz.

Kommt bei der Untersuchung die Gasprobe mit Wasser in Berührung, so sind die Absorptionskoeffizienten der Gase in Wasser nach R. Bunsen (Propylen nach v. Than) bei 15° zu beachten:

	Wasser		Wasser
Propylen	0,237	Kohlenoxyd	0,024
Äthylen	0,162	Wasserstoff	0,019
Methan	0,039	Sauerstoff	0,030
Kohlensäure	1,002	Stickstoff	0,015

Demnach löst Wasser besonders Kohlensäure, ferner Propylen und Äthylen, sodann Sauerstoff und Methan. Es empfiehlt sich daher, das

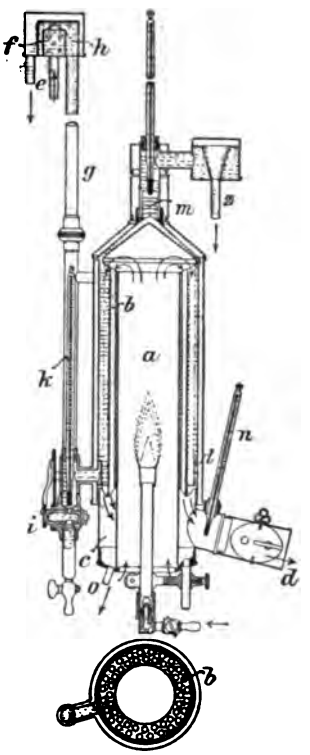
Wasser, welches mit der Gasprobe in Berührung kommt, vorher mit einem gleichen oder ähnlichen Gase zu schütteln.

Den Brennwert der Heizgase kann man berechnen aus dem Brennwert seiner analytisch gefundenen Bestandteile und dem Brennwert derselben[1]).

Ist nicht aus anderen Gründen eine Analyse wünschenswert, so ist es viel einfacher und besser, den Brennwert direkt zu bestimmen.

Das Gaskalorimeter von H. Junkers (D. R. P. No. 71731) besteht im wesentlichen aus einem stehenden Röhrenkessel. Die von einem großen Bunsenbrenner in dem weiten Rohre *a* (Fig. 85) gelieferten Verbrennungsprodukte entweichen nach unten durch die Heizrohre *b* in den ringförmigen Sammelraum *c* und durch den Stutzen *d* nach außen. Das von der Wasserleitung dem Rohre *e* zugeführte Kühlwasser durchströmt ein Sieb *f* und sinkt durch das senkrechte Rohr *g* in das Kalorimeter. Durch genügende Wasserzuführung bildet sich in dem Gefäß *h* ein Überfall mit konstantem Wasserspiegel. Hahn *i* dient zur Regelung der Wassermenge und Thermometer *k* zur Bestimmung der Temperatur des zufließenden Wassers, ehe dasselbe durch den ringförmigen Kanal *l* und eine große Anzahl kleiner Löcher in den untersten Teil des Kalorimeters gelangt. Das erwärmte Wasser fließt oben durch Überfall *z* ab, nachdem es durch kreuzförmig gestellte Durchflußschlitze *m* gemischt und seine Temperatur durch das dort befindliche Thermometer bestimmt worden ist.

Fig. 85.



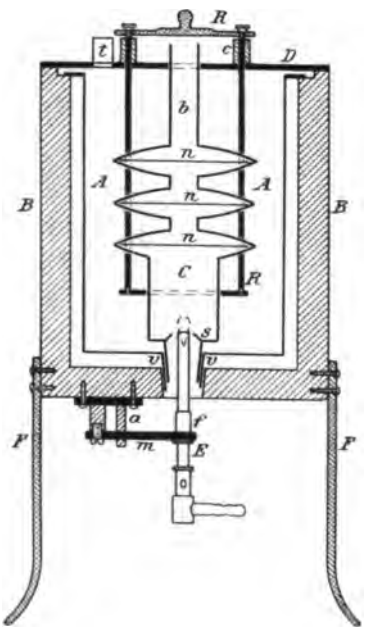
Nach der dem Apparate beigegebenen Gebrauchsanweisung werden stündlich 100 bis 300 l Leuchtgas oder 400—1000 l Mischgas verbrannt. Die Temperaturdifferenz des Wassers soll gewöhnlich 10—20° betragen. Der Heizwert des Gases ist Wasser × Temperaturdifferenz: Gasmenge. Für je 1 g des bei *o* abfließenden Kondenswassers werden 60 w in Rechnung gesetzt. Weitere Korrektionen werden in der Gebrauchsanweisung nicht vorgesehen.

---

[1]) Fischer, Taschenbuch für Feuerungstechniker 5. Aufl. S. 5.

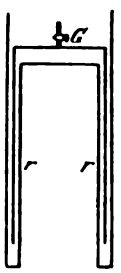
Der Temperaturunterschied zwischen zu- und abfließendem Wasser beträgt 10—20°. Bei der großen Oberfläche des Kalorimeters ist der Wärmeaustausch mit der Umgebung nicht unbedeutend, in den meisten Fällen mit Wärmeverlust verbunden, welcher durch Vorversuch festzustellen ist. Bei großer Flamme ist die Verbrennung, besonders bei Schrägstellung der Klappe in *d*, nicht immer vollständig. Es empfiehlt sich daher, vor Verwendung eines Apparates zunächst durch einen Vorversuch festzustellen, ob die bei *d* entweichenden Gase noch einige Prozent Sauerstoff enthalten. Bei Nichtberücksichtigung dieser Fehlerquellen fällt der gefundene Brennwert leicht etwa 5 Proz. und mehr zu niedrig aus. Übrigens ist der Abfluß des Kondensationswassers bei *o* auch nicht ganz gleichmäßig.

Fig. 86.



Der etwa 1 m hohe, ziemlich teure (300 M.) Apparat kann besonders für fortlaufende Betriebsanalysen verwendet werden.

Fig. 87.



Besonders für Einzelanalysen ist der Apparat des Verf.[1]) bequemer und genauer; da zu einer Bestimmung nur wenig Gas erforderlich ist, so können auch außerhalb genommene Proben (S. 215) damit untersucht werden. (Vgl. Fig. 87.)

In dem Holzgefäße *B* (Fig. 86) hängt das aus vernickeltem Kupfer hergestellte Wassergefäß *A* (vgl. Fig. 96 S. 253). Der ebenfalls vernickelte Behälter *C* wird wasserdicht in den Ansatz *v* des Wassergefäßes *A* eingesetzt. In die drei linsenförmigen Erweiterungen sind am Rande ausgezackte Bleche *n* eingesetzt, damit die Verbrennungsprodukte die Metallflächen möglichst berühren und die Wärme an das Wasser vollständig abgeben, bevor sie durch *b* entweichen. Die eine Hälfte des zweiteiligen Deckels *D* trägt den Ansatz *t* für das Thermometer und zwei Ansätze *c* für den Rührer *R*. Das Ganze ruht auf den drei Füßen

[1]) Fischers Jahresber. 1901, 50.

F. Der von dem Arm *m* und der Hülse *f* getragene Brenner *E* kann durch Anschlag *a* und einen Stift unter *f* leicht und sehr rasch in die gezeichnete Stellung gebracht werden. Damit die Flamme nicht zurückschlägt, ist in die Brennermündung ein nach unten kegelförmiges Nickeldrahtnetz eingesetzt; selbst sehr kleine Flammen brennen dann ruhig. Außerdem kann man noch ein nach oben gewölbtes Drahtnetz (hier besser Platin) aufsetzen. Durch den schrägen Ansatz *s* wird die Luft zur Flamme geführt und gleichzeitig das gebildete Wasser zurückgehalten.

Bei Ausführung einer Analyse setzt man Einsatz *C* ein (Ansatz bei *v* wird etwas gefettet), gießt in Gefäß *A* die erforderliche Menge Wasser, legt Deckel *D* auf, setzt das Thermometer *t* ein und bewegt den Rührer, bis die Temperatur konstant ist. Inzwischen hat man den Brenner, soweit als erforderlich, nach unten gezogen und nach außen geschlagen, dann durch Schlauch mit der Experimentiergasuhr verbunden, durch welche das zu untersuchende Gas schon einige Zeit geleitet war, um das Sperrwasser damit zu sättigen. Nun wird das aus *E* strömende Gas entzündet und die Flamme so eingestellt, daß, wie durch einen Vorversuch festgestellt wurde, vollständige Verbrennung erfolgt (etwa 5 Proz. überschüssiger Sauerstoff nach Apparat Fig. 74, S. 222). Bei Mischgas und Generatorgas schließt man die untere Luftzuführung am Brenner, bei schlechtbrennenden Gasen (Hochofengas) empfiehlt sich die Zufuhr von Sauerstoff (etwa $^1/_5$ des Gases) durch ein zentrales Rohr. — Man liest den Stand der Gasuhr ab, schiebt gleichzeitig mit der rechten Hand Brenner *E* unter das Kalorimeter, bis *m* den Anschlag *a* trifft, und Brenner *E* in die gezeichnete Stellung, was — ohne hinzusehen — in kaum 1 Sekunde erfolgt. Ist die gewünschte Menge Gas verbrannt (etwa 1 l Leuchtgas, 1,5 bis 2 l Wassergas oder 3 l Mischgas oder Generatorgas), so drückt man den Schlauch unmittelbar vor dem Brenner zu, notiert den Stand des Gasmessers und bewegt den Rührer, bis das Thermometer festen Stand zeigt (etwa 2 Minuten lang). Temperaturzunahme mal Wasserwert des Kalorimeters gibt den rohen Brennwert des verbrannten Gases. Für die Betriebsaufsicht genügt diese, in wenigen Minuten ausführbare Bestimmung, da es sich hier ja nur um die Schwankungen des Brennwertes handelt.

Für die Bestimmung des wirklichen Brennwertes ist zunächst das an der Gasuhr abgelesene Volum auf Normaldruck und 0° zu reduzieren, nach der bekannten Formel

$$V = \frac{v \,.\, (B - e)}{760 \,.\, [1 + (0{,}00366 \,.\, t)]},$$

da das Gas in der Gasuhr völlig mit Wasserdampf gesättigt ist.

1000 ccm Gas bei 20° und 747° gemessen entsprechen also z. B.:

$$\frac{1000 \,.\, (747 - 17)}{760 \,.\, (1 + 0{,}0732)} = 896 \text{ ccm.}$$

Durch Nichtberücksichtigung dieser Korrektur kommen also leicht Fehler von 10 Proz. vor.

Der größte Teil des bei der Verbrennung gebildeten Wassers sammelt sich in *C*. Zur Bestimmung desselben wird das Kühlwasser in *A* ausgegossen, *C* (dessen Gewicht bekannt ist) außen abgetrocknet (ohne daß Wasser ausfließt) und gewogen. Für je 10 mg Wasser sind 6 cal. abzuziehen, wenn — wie üblich — der Brennwert auf Wasserdampf von 20° bezogen wird, *C* wird dann mit destilliertem Wasser ausgespült (zur Entfernung von SO_2 und H_2SO_4) und für den nächsten Versuch getrocknet.

Hempel[1]) bespricht die Heizwertbestimmung kleiner Gasmengen.

Die Wärmeverluste durch die Rauchgase ergeben sich durch folgende Erwägung. Ergeben die während eines Versuches gemachten Gasanalysen im Durchschnitt k Proz. Kohlensäure, o Proz. Sauerstoff und n Proz. Stickstoff, so ist das Verhältnis der gebrauchten Luftmenge zu der theoretisch erforderlichen, wenn die Verbrennungsluft x Proz. Sauerstoff und z Proz. Stickstoff enthält:

$$v = \frac{x}{x - (z\,o : n)} \text{ oder } \frac{n}{n - (z\,o : x)} \text{ bezw. } \frac{21}{21 - (79\,o : n)}$$

bei 21 Proz. Sauerstoff; 1 kg der Kohle mit c Proz. Kohlenstoff[2]) gibt $= 1{,}854\ c : 100 = K$ cbm Kohlensäure (von 0° und 760 mm), $Ko : k = O$ cbm Sauerstoff und $Kn : k = N$ cbm Stickstoff. Die Menge W des in den Rauchgasen enthaltenen Wasserdampfes wird berechnet aus dem Wassergehalt der Kohle (0,01 w), dem durch Verbrennung des Wasserstoffes gebildeten (0,09 h) und dem in der Verbrennungsluft enthaltenen (v L f). Die Gesamtmenge der Verbrennungsgase von 1 k Kohle ist somit:

$$K + \frac{K\,(o + n)}{k} + \frac{2\,s}{286{,}4} + \frac{W}{0{,}805} \text{ cbm v. } 0^0 \text{ und } 760 \text{ mm.}$$

Der Wärmeverlust durch die höhere Temperatur der Rauchgase ergibt sich durch Multiplikation der einzelnen Gasmengen mit der spez. Wärme und dem Temperaturüberschuß der Gase über die Verbrennungsluft. Der Verlust durch unvollkommene Verbrennung ergibt sich aus dem Brennwert der unverbrannten Kohle in den Herdrückständen und dem der etwaigen brennbaren Bestandteile (Kohlenoxyd, Methan, Wasserstoff, Ruß) der Rauchgase[3]).

---

[1]) Zsch. f. angew. Chemie 1901, 718.

[2]) Nach Abzug des etwaigen Gehaltes der Asche und Schlacken an unverbranntem Kohlenstoff.

[3]) Ausführlich in Fischer, Taschenbuch für Feuerungstechniker 5. Aufl.

Für praktische Zwecke kann die abgekürzte Formel von G. Lunge[1]) empfohlen werden. Darnach ist der Wärmeverlust in Rauchgasen für je 1 kg Kohlenstoff ausgedrückt in Wärmeeinheiten:

$$W.V. = 1{,}854\,(t' - t)\,c + 1{,}854\,(t' - t) \times \frac{100 - n}{n}\,c'$$

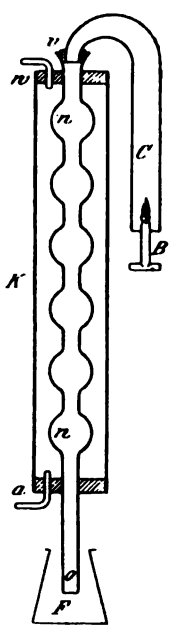
wenn t' = die Temperatur der Rauchgase, t = die der Luft, c = spez. Wärme von 1 cbm Kohlensäure, c' = spez. Wärme von 1 cbm Stickstoff und n = Vol.-Proz. Kohlensäure. Da der Brennwert von 1 kg Kohlenstoff = 8137 w, so gibt der Bruch

$$\frac{100\ W.V.}{8137}$$

die Prozente des Wärmeverlustes durch die Rauchgase an.

Bei Heizgasen, welche in offenen Flammen brennen, ist zuweilen eine Bestimmung des Gesamtschwefels erforderlich. Apparat Fig. 88 (in $^1/_{10}$ nat. Gr.). Das durch eine Experimentiergasuhr gemessene Gas brennt aus einem kleinen Bunsenbrenner *B* in dem erweiterten Vorstoße *C*. Derselbe ist bei *v* durch einen Asbestring oder Kork mit dem Kühler *K* verbunden. Der bei der Verbrennung entstehende Wasserdampf verflüssigt sich in den kugelförmigen Erweiterungen *n*, löst die gebildete Schwefligsäure und Schwefelsäure und tropft in die weithalsige Flasche *F*. Das Kühlwasser tritt in bekannter Weise bei *a* ein und fließt aus dem mit Schlauch verbundenen Rohr *w* wieder ab. Der Gasstrom wird so geregelt, daß eine bei *o* genommene Gasprobe noch 4 bis 6 Proz. freien Sauerstoff enthält. Ist dieses einmal festgestellt, so ist eine weitere Aufsicht nicht erforderlich. Die kleine Vorrichtung wird durch einen beliebigen Retortenhalter o. dgl. getragen. Bei guter Kühlung erhält man durch Verbrennen von 50 l Gas etwa 50 ccm einer wässerigen Lösung von Schwefelsäure und Schwefligsäure, welche direkt oder nach Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd mit $^1/_{10}$ Normalalkali bestimmt werden. Zur Erleichterung einer vollständigen Kondensation der Schwefligsäure kann man neben dem Brenner *B* ein Reagensrohr mit Ammoniak stellen und die Schwefelsäure dann gewichtsanalytisch bestimmen.

Fig. 88.



[1]) Zsch. f. angew. Chem. 1889, 241.

Brennstoffuntersuchung.

Von

Professor Dr. **Ferd. Fischer** in Göttingen.

Als Brennstoffe im engeren Sinne bezeichnet man im gewöhnlichen Leben: Holz, Torf, Braunkohlen, Steinkohlen und deren Entgasungsrückstände: Holzkohle, Grude, Koks.

Untersuchungen von Holz als Brennstoff werden selten ausgeführt oder beschränken sich nur auf Wasserbestimmung; der Wassergehalt des frisch gefällten Holzes schwankt zwischen 15 und 45 Proz.[1]); weitere Untersuchungen haben für die Feuerungstechnik keine Bedeutung, da die Zusammensetzung des trockenen Holzes sehr wenig schwankt. Der Brennwert des trockenen Holzes beträgt etwa 4500 W.-E.[2]). Dagegen zeigt Torf ganz bedeutende Unterschiede nicht allein im Wassergehalt, sondern auch im Aschengehalt, sowie in der chemischen Zusammensetzung der eigentlichen Torfsubstanz[3]), somit auch im Brennwert. Da aber Torf nur in wenigen Industriebetrieben als Brennstoff verwendet wird, so kommen Untersuchungen desselben selten vor, werden dann aber so ausgeführt, wie bei den Kohlen angegeben ist.

Bei Untersuchung der Kohlen ist zunächst die zweckentsprechende Probenahme erforderlich, da eine falsche Probe von vornherein die ganze Analyse wertlos macht.

Bei der Probenahme ist zu berücksichtigen, daß die Zusammensetzung der Kohlen einiger Gruben bedeutend schwankt, anderer aber nur wenig. So fand Verf. in einem etwa 5 kg schweren Stück Deisterkohle an verschiedenen Stellen 4 bis 31 Proz. Asche. Dagegen in 24 Proben der Zeche „Unser Fritz“ nur 1,1 bis 7,8 Proz. Asche[3]). Bedeutende Schwankungen in der Zusammensetzung sächsischer Steinkohlen fand Stein[4]). Es ist ferner zu beachten, daß bei Förderkohlen der Grus oft

[1]) Vgl. Ferd. Fischer, Taschenbuch f. Feuerungstechniker 5. Aufl. S. 57.

[2]) Zsch. f. angew. Chemie 1893, 575; 1899, 334.

[3]) Fischers Jahresber. 1894, 7; Stahl u. Eisen 1901, 749.

[4]) Stein, Untersuchung der Steinkohlen Sachsens 1857; Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe Bd. I, S. 503.

einen anderen Aschengehalt hat als die Stücke, so daß bei der Probenahme von beiden entsprechende Mengen genommen werden müssen.

Handelt es sich z. B. bei einem Heizversuche darum, von der innerhalb 10—12 Stunden verwendeten Kohle eine Durchschnittsprobe zu erhalten, so wird von jeder (bezw. jeder zweiten) Ladung (Karre u. dgl.) der zugeführten Kohle eine Schaufel voll in eine mit einem Deckel versehene Kiste geworfen; die Kohlen werden dann zerschlagen, gemischt, auf einer ebenen Fläche quadratisch ausgebreitet und durch beide Diagonalen in 4 Teile geteilt. Zwei einander gegenüberliegende Teile werden fortgenommen, die beiden anderen wieder zerkleinert und gemischt, und wird in dieser Weise fortgefahren, bis eine Probemenge von etwa 2 kg übrig bleibt, welche in eine gut zu schließende Flasche gefüllt werden. Für genaue Untersuchungen empfiehlt es sich, auch von der zurückgelegten Hälfte in gleicher Weise eine Durchschnittsprobe zu nehmen und diese getrennt zu untersuchen.

Da während dieser Probenahme bereits ein Wasserverlust zu befürchten ist, so werden von Zeit zu Zeit kleinere Durchschnittsproben von etwa 50 g in gewogene Probegläschen mit Glasstopfen gefüllt, um zur Wasserbestimmung zu dienen.

Bezüglich der Untersuchung der ins Laboratorium gelieferten Proben ist zu bemerken, daß dieselben zunächst gröblich gepulvert, dann gut gemischt werden. Hiervon werden etwa 200 g völlig feingepulvert, wobei keinesfalls der schwerer zu zerkleinernde Rest beseitigt werden darf.

Die Wasserbestimmung darf nicht in offenen Schalen geschehen, da viele Brennstoffe beim Erwärmen an der Luft sich langsam oxydieren[1]). Für technische Zwecke erwärmt man daher 5—10 g des zu untersuchenden Brennstoffes zwischen zwei Uhrgläsern oder in einem Tiegel mit Deckel 2 Stunden lang auf 105—110° im Luftbade, läßt im Exsikkator erkalten und wiegt. In den erwähnten 50 g-Proben wird das Wasser durch Wägen der gefüllten Stöpselgläser vor und nach dem Trocknen bestimmt.

Aschenbestimmungen kommen besonders bei Steinkohlen und Koks am häufigsten vor. Man erhitzt je nach dem zu erwartenden Aschengehalt 2—5 g der feingepulverten Probe in einer Platinschale erst gelinde, allmählich stärker, um rasche Gasentwickelung und Verstäuben von Aschenteilen zu verhüten, schließlich auf mäßige Rotglut, unter zeitweiligem Umrühren mit einem Platindraht, bis völlige Veraschung erfolgt ist. Besonders bei backender Steinkohle ist langsames Erhitzen über anfangs kleiner Flamme (zweckmäßig nach etwa zweistündiger Er-

[1]) Zsch. f. angew. Chemie 1899, 465 u. 766.

hitzung auf 120—150° in unbedeckter Schale im Trockenschrank) zu empfehlen, um das Sintern der Kohle zu verhüten.

Fig. 89.

Fig. 90.

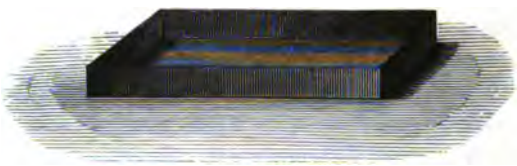
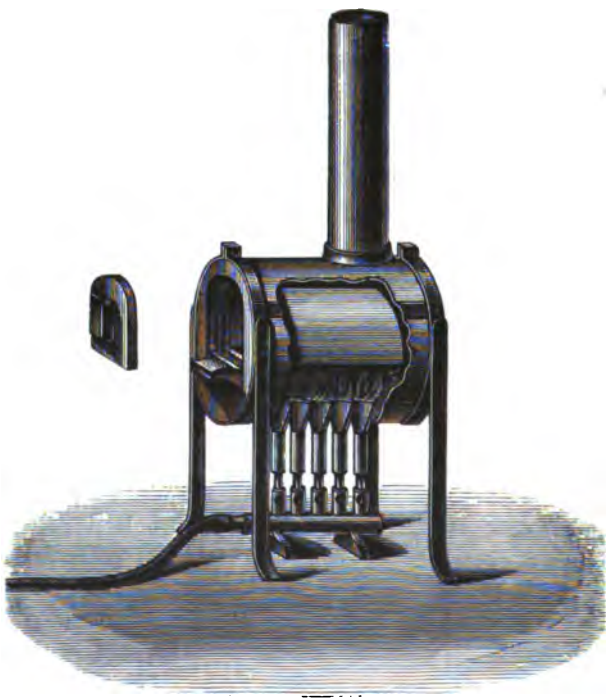


Fig. 91.



Manche Koksproben und der Rostdurchfall von Feuerungen veraschen schwierig, wenn sie nicht sehr fein gepulvert sind und während des Veraschens öfter umgerührt werden. Starkes Glühen ist zu vermeiden, um Verluste an Alkali zu verhüten.

Will man die Veraschung im Tiegel ausführen, so ist die Vorrichtung von G. Lunge sehr zu empfehlen. In eine Asbestscheibe wird

ein rundes Loch geschnitten und der Tiegel so eingesetzt, wie Fig. 89 zeigt; die Flamme trifft dann nur den unteren Teil des Tiegels, während die atmosphärische Luft ungehindert zu dem Tiegelinhalt gelangen kann.

Sind häufiger Aschenbestimmungen auszuführen, so verwendet man passend flache viereckige Platinschalen (Fig. 90) und nur 1—2 g der Probe, welche in einem Muffelofen (Fig. 91) bei steigender Temperatur erhitzt werden. Man kann so mehrere Bestimmungen gleichzeitig ausführen.

Ist die Asche gewogen, so kann man sie weiter prüfen: alkalisch reagierende bezw. mit Salzsäure aufbrausende Asche greift feuerfeste quarzitische (saure) Steine an; ferner auf Schwefelsäure, Phosphorsäure, Schmelzbarkeit u. dgl.

Koksprobe. Man erhitzt 1—1,5 g der Probe in einem Platintiegel mit Deckel auf einem Platindrahtdreieck über einem Bunsenschen Brenner mit kräftiger Flamme, so daß sie den Tiegel völlig umhüllt (Entfernung zwischen Tiegelboden und Brennermündung etwa 3 cm), bis keine Flamme mehr unter dem Tiegeldeckel heraustritt[1]).

Die freie Oberfläche des im Platintiegel aus feingesiebtem Kohlenpulver hergestellten Kokskuchens zeigt sich:

rauh, feinsandig	schwarz	überall oder doch bis nahe zum Rande locker . . .	1. Sandkohle
		fest gesintert, nur in der Mitte locker	2. Gesinterte Sandkohle
		überall fest gesintert . .	3. Sinterkohle
	grau und fest, knospenartig aufbrechend		4. Backende Sinterkohle
glatt, metallglänzend und fest			5. Backkohle.

Schondorff[2]) gibt folgende Charakteristik:

	Koksausbeute	Beschaffenheit des Koks
1. Trockene Kohle mit langer Flamme	50—60 %	Pulverförmig oder gefrittet
2. Fette Kohle mit langer Flamme (Gaskohle) . .	60—68 %	Geschmolzen, stark zerklüftet
3. Eigentliche fette Kohle (Schmiedekohle) . . .	68—74 %	Geschmolzen, mittelmäßig kompakt
4. Fette Kohle mit kurzer Flamme (Kokskohle) . .	74—82 %	Geschmolzen, sehr kompakt, wenig zerklüftet
5. Magere anthrazitische Kohle	82—90 %	Gefrittet oder Pulver.

Bei Backkohle ist die Größe der Volumzunahme zu berücksichtigen. Backkohle eignet sich nicht für sog. Schüttfeuerungen, meist aber für Kokereien; gasreiche Kohlen geben lange, leicht rußende Flammen.

---

[1]) Vgl. Fischer, Technologie der Brennstoffe Bd. I, S. 111.

[2]) Zsch. f. Berg-, Hütten- und Salinenw. 1875, 149.

Gruner[1]) empfiehlt die sogenannte Immediatanalyse, nach welcher die Koksausbeute, aschenfrei gerechnet, der Wassergehalt und aus der Differenz die Menge der flüchtigen Stoffe beim Verkoken bestimmt werden. Er glaubt, daß die Steinkohlen, welche den wenigsten Koks geben, auch die geringste Wärme beim Verbrennen entwickeln, was aber nicht zutreffend ist. Amerikanische und englische Hüttenleute und Chemiker verwenden das Verfahren noch heute fast ausschließlich.

Ähnlich ist das Verfahren von Jüptner[2]); seine Berechnung des Brennwertes ist völlig unrichtig.

Schwefel. Schwefel findet sich in der Kohle als Schwefelkies (selten an andere Metalle gebunden), in organischer Verbindung[3]) und als Sulfate. Die Art und Menge dieser Verbindungen zu bestimmen, hat keine technische Bedeutung; wichtig ist nur, wieviel Schwefel für die beabsichtigte Verwendung der Kohle schädlich ist.

Bei der Entgasung der Kohle (Gasanstalten, Kokereien) werden die Sulfate zu Sulfiden reduziert, Pyrit gibt einfach Schwefeleisen, selbst vorhandenes Eisenoxyd kann mit organisch gebundenem Schwefel Sulfid bilden. Wieviel Schwefel auf diese Weise in das Leuchtgas geht oder im Koks zurückbleibt, kann nur durch direkten Versuch (u. U. Untersuchung der Koksprobe) festgestellt werden.

Für Feuerungen kommt nur der „flüchtige Schwefel" in Frage, d. h. derjenige, welcher mit den Verbrennungsgasen als Schwefligsäure (zum Teil als Schwefelsäure) entweicht. Der in der Asche zurückbleibende hat hierfür gar keine Bedeutung, also auch nicht der Gesamtschwefel. Dagegen ist für alle Schmelzungen, bei welchen die betreffenden Stoffe mit dem Brennstoffe selbst in unmittelbare Berührung kommen (Sodaschmelzen, Hochöfen u. dgl.), der Gesamtschwefel ausschlaggebend.

Die Bestimmung des Gesamtschwefels geschieht meist nach dem Verfahren von Eschka[4]). Etwa 1 g der feingepulverten Probe wird mit 2 g eines innigen Gemisches von 2 T. gut gebrannter reiner Magnesia und 1 T. wasserfreiem reinem Natriumkarbonat im Platintiegel mittels eines dicken Platindrahtes gemengt. Man gibt dem Tiegel hierauf die in Fig. 89, S. 246, bezeichnete schiefe Lage mittels der auf dem Eisenstück ruhenden durchlochten Asbestplatte und erhitzt ihn ohne Deckel so, daß nur die untere Hälfte ins Glühen kommt. Unter öfterem Umrühren wird das Erhitzen etwa 1 Stunde fortgesetzt. Die Beendigung

[1]) Dinglers pol. Journ. 219, 178.

[2]) Die Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialien von H. v. Jüptner, Sammlung chem.-techn. Vorträge, herausgegeben von Ahrens, II. Bd., 12. Heft, 1898; vgl. Zsch. f. angew. Chemie 1901, 1260.

[3]) Zsch. f. angew. Chemie 1899, 766.

[4]) Zsch. analyt. Chem. 1878, 497.

der Verbrennug gibt sich durch den Übergang der grauen Farbe in ein bleibendes Hellgelblich, Hellrötlich oder Hellbräunlich zu erkennen. Nun bringt man den erkalteten Tiegel samt Inhalt in ein Becherglas, bedeckt letzteres mit Wasser, kocht die Schmelze allmählich unter wiederholtem neuen Zusatz von Wasser aus, setzt Bromwasser bis zur schwach gelblichen Färbung hinzu, erwärmt zur Oxydation etwa noch vorhandener Sulfide, filtriert, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, kocht, fällt mit Chlorbaryum und berechnet aus dem Niederschlage in bekannter Weise den Schwefel.

Nach dem Vorschlage von Rothe[1]) kann man die Schmelze auch in Porzellantiegeln im Muffelofen ausführen. Das Verfahren läßt sich ferner dadurch abkürzen, daß man der gesinterten Masse vorsichtig und allmählich Natriumsuperoxyd zufügt, bis die Oxydation beendet ist.

C. Sundström[2]), sowie Pennock und Morton[3]) verbrennen die Probe nur mit Natriumsuperoxyd; Konek[4]) führt dieses im Parrschen Apparate (S. 260) aus und bestimmt die Schwefelsäure in der Lösung (sog. Rapid-Verfahren). Eine Abänderung davon beschreibt Schillbach[5]).

Den flüchtigen Schwefel erhält man, wenn man von dem Gesamtschwefel den Schwefelgehalt der Asche abzieht, oder durch Verbrennung der Probe im Sauerstoffstrome. Das Verfahren wird in entsprechender Weise wie die Elementaranalyse ausgeführt, nur verwendet man eine größere Probe (0,8—1 g) und ein Verbrennungsrohr, welches bei *n* (Fig. 95) statt Kupferoxyd eine kurze Schicht Platinabfälle enthält. Die gebildete Schwefligsäure und Schwefelsäure leitet man in Wasserstoffsuperoxyd und fällt als Baryumsulfat oder titriert mit $^1/_{10}$ Kalilauge.

Arsen ist in einigen englischen Kohlen und Koks nachgewiesen[6]). Thorpe beschreibt eine Methode zu dessen Bestimmung[7]).

Phosphorbestimmung kommt nur für hüttenmännische Zwecke in Frage. 1—2 g der gewonnenen Asche werden mit konzentrierter Salzsäure digeriert, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser ausgelaugt, die Lösung unter Zusatz von Salpetersäure bis fast zur Trockne verdunstet und in bekannter Weise mit Molybdänsäure gefällt.

Stickstoffbestimmungen werden ebenfalls nicht häufig ausgeführt. Nach dem Kjeldahlschen Verfahren[8]) wird 0,8—1 g sehr fein

---

[1]) Mitt. techn. Versuchsanst. Berlin, 1891, 107.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1903, 184.

[3]) Ebend. 1903, 1265.

[4]) Zsch. f. angew. Chem. 1903, 516.

[5]) Ebend. S. 1080.

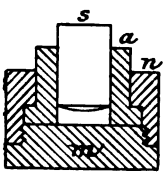
[6]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, 437.

[7]) Journ. Chem. Soc. 83, 969; Zsch. angew. Chem. 1903, 1083.

[8]) Vgl. Zsch. analyt. Chemie 1886, 314 und spätere Abschnitte des vorliegenden Werkes.

gepulverte Kohle in einem Kochkölbchen aus gut gekühltem Kaliglase mit 1 g fein zerriebenem, auf nassem Wege bereitetem, in einem kleinen Bechergläschen abgewogenem Quecksilberoxyd und 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure zusammengebracht und zuerst etwa 1 Stunde (bis das stärkere Schäumen und Rauchen vorüber) auf Asbestplatten, dann 1 bis 2 Stunden (bis die Farbe der Flüssigkeit die vollendete Zersetzung unverkennbar anzeigt) auf Drahtnetz in lebhaftem Sieden unter dem Abzuge erhalten. Alle Kohlenarten, selbst Anthrazit, haben sich in dieser Zeit klar aufgelöst. Der erkaltete Kolbeninhalt wird in einen etwas Wasser enthaltenden und in kaltem Wasser stehenden, etwa $^3/_4$ l fassenden Kolben gespült. Darauf werden 120—140 ccm reine Natronlauge von 30—32° Bé. (erhalten durch Auflösen von etwa 310 g Ätznatron in Stangen zu 1 l) und dann 35 ccm einer Lösung von gelbem Schwefelnatrium (etwa 40 g im Liter enthaltend), endlich zur Verhütung des Stoßens ein kleines Stückchen Zink zugesetzt und 20—30 Minuten lang destilliert. Das Anbringen des zwischen Kolben und Kühler befindlichen Aufsatzstückes (eines Tropfenfängers) zur Vermeidung des Überspritzens alkalischer Flüssigkeit läßt sich durch Wahl eines sehr geräumigen und hohen Destillationskolbens umgehen. Die vorgelegten 30 ccm $^1/_{20}$ Normalschwefelsäure werden mit $^1/_{20}$ Normalbarytwasser oder $^1/_{10}$ Natronlauge und Rosolsäure als Indikator zurücktitriert.

Fig. 92.



Nach Versuchen des Verf.[1]) wird etwa 1 g Torf, gepulverte Braunkohle oder feinstgepulverte Steinkohle mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure (stickstofffreie) unter Zusatz von 8—10 g Kaliumsulfat in obiger Weise gekocht. Nach etwa 2 Stunden ist die Zersetzung beendet, so daß das gebildete Ammoniak durch Natronlauge überdestilliert und dann bestimmt werden kann. Man vermeidet so das unangenehme Schwefelnatrium und Quecksilber.

Es ist zu beachten, daß besonders Holz und leichter Torf in zerkleinertem Zustande nach dem Trocknen ungemein hygroskopisch sind, so daß ein genaues Abwägen der für die Elementaranalyse und Brennwertbestimmung erforderlichen Proben sehr schwierig ist. Dieser Übelstand, sowie die Oxydation der Kohlensubstanz (vgl. S. 245) wird dadurch gehoben, daß man von den feinstgepulverten Kohlen etwa 0,3 bis 0,4 g, von lufttrockenem, feingeraspeltem Holz oder Torf etwa 0,5 g abwiegt und in Zylinder preßt.

Die verwendete Preßform (Fig. 92) ist dem sog. Diamantmörser ähnlich. Auf der kantigen Bodenplatte *m* wird der Stahlring *a* durch

[1]) Fischers Jahresber. 1894, 6.

die sechskantige Mutter *n* gehalten. Nach Einfüllen der Probe wird der Stempel *s* niedergepreßt (eine gute Kopierpresse auf eiserner Platte genügt dazu), dann Mutter *n* abgeschraubt[1]), der Teil *a* auf einen ringförmigen Untersatz gestellt und durch Niederpressen des Stempels *s* die Probe herausgedrückt. Die Probezylinder werden in Wägegläschen (mit Glasstopfen) gebracht; bei der Verwendung werden sie in denselben bei 105 bis 110° getrocknet.

Das Trocknen wird befördert, wenn man durch das Trockenglas oder (bei mehreren Probeu) durch den Trockenschrank gegen Ende des Trocknens langsam trockene Luft leitet. Damit die Proben (besonders Holz und Torf) nicht durch den entweichenden Wasserdampf auseinander

Fig. 93.

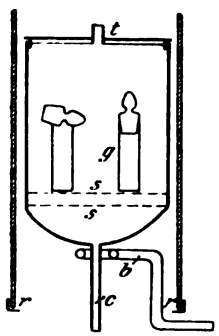
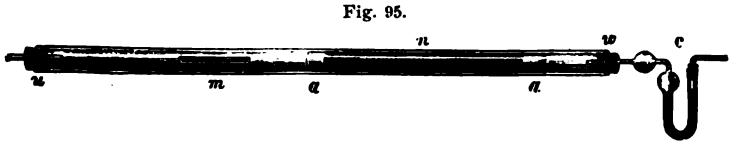


Fig. 94.

Fig. 95.



getrieben werden, läßt man die Temperatur langsam auf 105 bis 108° steigen. Zum Trocknen verwendet Verf.[2]) einen runden, nur 10 cm weiten Behälter aus Kupferblech (Fig. 93). Der gewölbte Boden setzt sich in ein Messingrohr *c* fort, dessen unteres Ende mit einem kurzen, weiten Chlorcalciumrohr verbunden ist. Die in der Trockendose aufsteigende Luft wird daher vorher getrocknet. Der Deckel *t* ist auf der unteren Seite mit Asbestpappe bekleidet. Mit etwa 5 mm Zwischenraum wird der Behälter von einem Mantel aus Asbestpappe eingeschlossen,

[1]) Platte *m* wird in einen Schraubstock gespannt, *n* mit einem Schraubschlüssel gefaßt.

[2]) Zch. f. angew. Chemie 1894, 19.

welcher auf dem mit entsprechenden Füßen versehenen Ringe *r* ruht. Das Gasrohr *b* ist oben ringförmig gebogen und mit 4 Löchern versehen, aus denen das Gas in 4 kleinen Flammen herausbrennt. Zwei Siebböden *s* schützen die in Wägegläschen *g* eingesetzten Proben vor ungleichmäßiger Erwärmung. Die Vorrichtung erfordert sehr wenig Heizgas.

Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff geschieht in bekannter Weise durch Elementaranalyse. Verf.[1]) kann hierfür folgende Vereinfachung empfehlen. Die beiden Seitenbleche *a* und *b* des einfachen Verbrennungsofens (Fig. 94) sind unten mit der Bodenplatte, oben durch zwei Eisenstäbe *u* miteinander verbunden, gegen welche sich die Tonstücke *s* oben anlegen, welche unten in der auf beiden Seiten angebrachten Rinne stehen. Dadurch werden in bekannter Weise die Flammen der untergestellten Brenner, welche durch die beiderseits angebrachten Bleche *a* gegen Zugluft geschützt sind, gezwungen, das in der offenen, halbrunden Blechrinne *o* liegende Verbrennungsrohr völlig zu umgeben. Das an beiden Seiten offene Verbrennungsrohr (Fig. 95) aus schwer schmelzbarem Glase enthält zwischen den beiden, in sehr dünnes Platinblech eingehüllten Asbestpfropfen *a* eine Schicht *n* körniges Kupferoxyd und bei stark schwefelhaltigen Kohlen desgleichen eine kürzere Schicht gekörntes Bleichromat. Nach dem Einschieben des Platinschiffchens *m* mit der zu untersuchenden Probe wird das eine Ende *u* mit dem Sauerstoffgasometer, das andere *w* aber direkt mit dem Chlorcalciumrohr *c* verbunden.

Vor Anfang einer Versuchsreihe legt man das Verbrennungsrohr in die Blechrinne *o*, stellt die feuerfesten Steine oben gegen die Stangen *u* (Fig. 94) und erhitzt die Kupferoxydschicht durch die mit drei oder vier Flachbrennern versehene Lampe *B* (vor welcher in der Abbildung das Schutzblech *a* der Deutlichkeit wegen fortgelassen ist) zum Glühen, während für die andere Hälfte des Rohres ein einfacher Bunsenbrenner *A* genügt. Man leitet etwa 10 Minuten lang einen Strom atmosphärischer Luft, welcher durch eine Flasche mit Kalilauge und eine solche mit konzentrierter Schwefelsäure gegangen ist, durch das Rohr und läßt es dann in diesem Luftstrom erkalten. Nun wird der Stopfen *u* gelöst und die bei 105—110° getrocknete Probe mit dem Platinschiffchen eingeschoben, der Stopfen sofort wieder eingesetzt, auf der anderen Seite das Chlorcalciumrohr *c* u. s. w. eingesetzt und in bekannter Weise im Sauerstoffstrome verbrannt.

Der Brennwert wird berechnet nach der Elementaranalyse oder direkt bestimmt. Für die Berechnung dient die Dulongsche Formel, bezogen auf flüssiges Wasser von 0° als Verbrennungsprodukt

---

[1]) Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe Bd. I, S. 127.

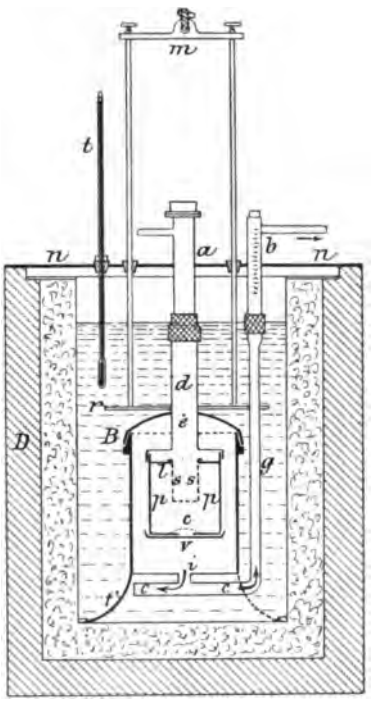
$$= \left[8100\,c + 34220\left(h - \frac{o}{8}\right) + 2500\,s\right] : 100$$

oder, was praktisch bequem, bezogen auf Wasserdampf von 20°

$$= \left[8100\,c + 28800\left(h - \frac{o}{8}\right) + 2500\,s - 600\,w\right] : 100.$$

Diese Dulongsche Formel gibt wohl für einige Steinkohlen annähernd zutreffende Werte, für andere aber Abweichungen von 2 bis 6 Proz., besonders aber für Holz, Torf und Braunkohlen viel zu niedrige Werte, wie Verf.[1]) gezeigt hat. Nur die direkte Bestimmung des Brennwertes im Kalorimeter gibt zuverlässige Angaben. Unter Hinweis auf die zahlreichen älteren Vorschläge[2]) ist die Verbrennung im Sauerstoff zu empfehlen, und zwar unter Atmosphärendruck oder in der Berthelotschen Bombe.

Fig. 96.



Für das erstere Verfahren verwendet Verf.[3]) einen aus Silber (oder vernickeltem Kupfer) hergestellten Behälter, welcher durch 3 Füße *f* (Fig. 96) auf dem Boden des vernickelten kupfernen Kühlgefäßes *B* festgehalten wird. In den Rohrfortsatz des Deckels *d* ist ein Rohr *e* gesteckt, welches nach unten tellerförmig erweitert ist und hier den aus Platinblech (oder Nickel) hergestellten zylindrischen Behälter *p* trägt. Die ringförmige Platte *l* trägt den aus Platingeflecht (oder Nickel) hergestellten Korb *s*, welcher die Probe aufnimmt. Bei kleinen Proben ist es vorteilhaft, den Korb kegelförmig zu gestalten. Die Öffnung im Boden des Behälters *p* ist mit einem Platinsieb *c* bedeckt und unter demselben wird die tellerförmige Platte *v* gehalten. Der durch Glas-

[1]) Zsch. f. angew. Chem. 1893, 397 u. 575; Fischers Jahresber. 1893, 1.
[2]) Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe Bd. I, S. 129, 148 u. 530.
[3]) Fischers Jahresber. 1885, 1207; Zsch. f. angew. Chem. 1892, 542; 1894, 19; 1901, 444.

aufsatz *a* zugeführte Sauerstoff drückt somit die durch Verbrennen der Probe im Korbe *s* entwickelten Gase nach unten durch Sieb *c* gegen die Schale *v*, um vollständige Mischung und Verbrennung zu erzielen. Die Gase ziehen dann durch Rohr *i* und den mit entsprechendem Einsatz versehenen flachen Behälter *c* (oder ein spiralförmig gebogenes Rohr) durch Rohr *g* und Aufsatz *b* nach außen oder zu einem Glockengasometer, um den Sauerstoff — nach Entfernung der Kohlensäure — wieder zu verwenden (zur Schwefelbestimmung o. dergl.).

Der Deckel *n* besteht aus zwei Hälften; die festgeschraubte trägt die Führungen der Rührvorrichtungen *r m* und das Thermometer *t*; letzteres ist in $^1/_{20}$-Grade geteilt, so daß man mittels guter Lupe (mit Gradführung) noch $^1/_{100}$ Grad ablesen kann.

Der Zwischenraum zwischen *B* und *D* ist mit trockenen Federdaunen lose gefüllt, dann die Fuge zwischen dem Rand von dem Kupfergefäß *B* und Holzgefäß *D* mit Kopal- oder Spirituslack geschlossen, so daß keinesfalls Wasser eindringen kann. Wird ferner der Apparat bei Nichtgebrauch trocken aufbewahrt, so ist die Wärmeübertragung sehr gering; beim Apparat des Verf. z. B. für 1° Temperaturdifferenz und Minute 0,0025°. Dieser Wert, wie auch der Wasserwert des Apparates werden nach dem bekannten Mischverfahren[1]) oder (der Wasserwert) durch Auswägen bestimmt; letzteres Verfahren ergab z. B.:

	g	spez. W.	cal.
Kalorimetergefäß mit Rührer . . .	916,5	0,095 =	87,1
Silberkalorimeter	278,4	0,056 =	15,6
Platineinsatz, Thermometer u. dgl. .			2,3
			105

Mit Wasser wurden dagegen 112 cal. gefunden; die nächste Umgebung des Gefäßes *B* ist offenbar etwas mitbeteiligt, so daß dem durch Auswägen ermittelten Wasserwert rund 5 cal. zuzuzählen sind.

Die Zündung geschieht in bekannter Weise durch Einwerfen eines etwa 1,5 mg schweren Kohlensplitters (wofür 12 cal. abzuziehen sind). Man kann auch den S. 234 beschriebenen elektrischen Zünder verwenden, in dessen Platinspirale zuvor etwa 2 mg Kollodiumwolle oder Zellulose geschoben wurde[2]).

Bei einiger Übung gelingt es leicht, die Verbrennung so zu leiten, daß keine unvollständig verbrannten Produkte entweichen, so daß eine Untersuchung der aus *b* entweichenden Gase nicht erforderlich ist. Dementsprechend darf sich beim Öffnen des Kalorimeters nach der Verbrennung kein Anflug oder brenzlicher Geruch zeigen. Will man aber

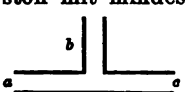
[1]) Fischers Jahresber. 1885, 1208.

[2]) Zsch. f. angew. Chem. 1892, 541; 1894, 19; 1899, 334.

dennoch die Verbrennungsprodukte untersuchen, so läßt man die aus dem Kalorimeter durch Rohransatz *b* entweichenden Gase zunächst durch eine Flasche mit Kalilauge gehen, um Geschwindigkeit und Druck derselben beobachten zu können. Es folgt dann ein 3 cm weites und 20 bis 25 cm langes Rohr mit Natronkalk, ein gleiches mit Chlorcalcium, dann ein 15 bis 20 cm langes Verbrennungsrohr mit einer etwa 4 cm langen Schicht Kupferoxyd zwischen zwei grobmaschigen Sieben aus Platin- oder Nickeldraht, schließlich ein 2,5 cm weites Chlorcalciumrohr und ein gleiches mit Natronkalk. Nur die beiden letzteren werden vor und nach der Verbrennung gewogen, um die Menge der etwa unvollständig verbrannten Gase zu bestimmen.

Bei Ausführung des Versuches entnimmt man mittels Pinzette dem gewogenen Trockengläschen ein Preßstück (dessen Gewicht durch Zurückwiegen des Gläschens bestimmt wird), legt es in den Korb *s*, hängt *p* in die tellerartige Fortsetzung von *d*, setzt den Deckel[1]) fest auf das Kalorimeter, wie Fig. 96 zeigt, und dann die ganze Vorrichtung in das Gefäß *B*. Aufsatz *a* wird mit der Sauerstoffzuleitung verbunden, das erforderliche Kühlwasser in *B* eingegossen, der Deckel *n* aufgelegt, das Thermometer *t* eingesetzt und abgelesen, wenn die Temperatur sich nicht mehr ändert. Nun läßt man einen schwachen Sauerstoffstrom eintreten, wirft z. B. einen kleinen glühenden Kohlensplitter ein, schließt sofort wieder den Aufsatz *a* und verstärkt gleichzeitig den Sauerstoffstrom. Sobald (nach etwa 2 Sekunden) das Leuchten des Aufsatzes *a* die beginnende Verbrennung anzeigt, läßt man den Sauerstoff so rasch eintreten, daß in der nächsten $^1/_2$ Minute etwa 2 l zugeführt werden. Zeigt die abnehmende Helligkeit des Aufsatzes *a*, daß die Verbrennung nachläßt, so mäßigt man den Sauerstoffstrom auf etwa $^1/_3$. Die Verbrennung dauert nur etwa $^3/_4$ Minuten. Nach weiteren 2 Minuten (beim silbernen Einsatz, bei Nickel 3 bis 4 Minuten) zeigt das Thermometer *t* den höchsten Stand und damit das Ende des Versuches.

Verf. verwendet hierzu zwei Gasometer (bezw. Flaschen) mit Sauerstoff mit mindestens 0,5 m Wasserdruck, welche durch Schlauch und ein



-förmiges Glasrohr mit dem Kalorimeter verbunden sind. Ist z. B. *c* mit dem Kalorimeter verbunden, so werden die auf *a* und *b* geschobenen, zu den Gasometern führenden Schläuche mit Schraubquetschhähnen versehen. Der Hahn für *a* wird so gestellt, daß in $^1/_4$ Minute etwa 1 l Sauerstoff hindurchgeht, dann wird der Schlauch

[1]) Unter Verwendung von etwas Schmiermittel aus geschmolzenem Kautschuk und Vaseline.

durch einen leicht abziehbaren Quetschhahn geschlossen. Auf den mit *b* verbundenen Schlauch setzt man einen Schraubhahn, durch welchen der Gasstrom rasch verstärkt werden kann, sobald die Zündung eingeleitet wird. Beim ersten Anzeichen der erfolgten Zündung wird der Quetschhahn auf *a* sofort abgezogen, so daß sicher stets überschüssiger Sauerstoff vorhanden ist. Läßt das Leuchten nach, so wird *a* wieder geschlossen und die Verbrennung durch *b* zu Ende geführt. Anfängern ist zu empfehlen, durch den vollständig zusammengestellten Apparat etwa 2 l atm. Luft in ½ Minute durchzuleiten, um sich zu überzeugen, ob alle Leitungen genügend weit sind, und erst dann mit Einleiten und Zünden zu beginnen. Jede Verpuffung — auch bei Torf — ist dann ausgeschlossen.

Bei den Bestimmungen des Verf. werden 1600 g Kühlwasser verwendet, so daß der Gesamtwasserwert des Kalorimeters 1710 ist. Die Wärmeübertragung des Kalorimeters für 1° Temperaturunterschied und Minute entspricht nur 4 cal. bei sorgfältiger Trockenhaltung der Füllung C. Da der Versuch kaum 3 Minuten dauert, so ist die bez. Korrektion gering (um 15 bis 20 cal.). Ist das Kühlwasser vor dem Versuch 1 bis 1,2° kälter als die Außenluft, so kann diese Korrektion vernachlässigt werden.

Die Temperaturzunahme des Kühlwassers betrug z. B. am Ende der 1. Minute 1,2°, der 2. Minute 2,5°, der 3. Minute 2,9° und der 4. Minute 3,0°, die mittlere Temperatur kann daher für die einzelnen Minuten angenommen werden:

1.	Minute	zu	0,6°	entsprechend	2,4 cal.
2.	-	-	1,8°	-	7,2 -
3.	-	-	2,7°	-	10,8 -
4.	-	-	2,9°	-	11,6 -
					32,0 cal.

Für alle technischen Zwecke erscheinen daher weitläufige Berechnungen überflüssig; es genügt, ⅔ der Temperatursteigerung als Durchschnitt anzunehmen, hier also 2°, somit $2 \times 4 \times 4 = 32$. Meist ist diese Korrektion wesentlich geringer.

Die Gase entweichen je nach der Schnelligkeit des Gasstromes 1 bis 2° wärmer, als das Kühlwasser ist, also etwa 4° wärmer als der eintretende Sauerstoff. Bei 3 bis 4 l Sauerstoff entspricht der dadurch verursachte Wärmeverlust etwa 6 cal., also annähernd so viel, wie die Zünderkohle gibt. Diese beiden Korrektionen gleichen sich daher praktisch aus.

Im Kalorimeter wird der größte Teil des gebildeten Wassers verflüssigt. Wird der Brennwert auf flüssiges Wasser als Verbrennungsprodukt berechnet, so sind für je 10 mg dampfförmig entweichendes

Wasser 6,1 cal. zuzuzählen; bezieht sich aber der Brennwert auf Wasserdampf von 20°, so sind für je 10 mg verflüssigtes Wasser 6,1 cal. abzuziehen. Man kann die Menge des verflüssigten Wassers bestimmen, indem man das Kalorimeter nach der Verbrennung äußerlich trocknet und nach Entfernung der Aufsätze *a* und *b* nebst Schlauchansatz *g* wiegt. Nun wird das Kalorimeter geöffnet, mit destilliertem Wasser ausgespült, um die gebildete Schwefelsäure zu entfernen, durch Erwärmen auch innen getrocknet und, falls das Gewicht nicht bekannt war, gewogen.

Berthelotsche Bombe[1]).

Scheurer-Kestner und Meunier-Dollfus[2]) verwenden eine mit Platin ausgekleidete Stahlbombe, P. Mahler[3]) eine innen emaillierte, über deren Haltbarkeit geklagt wird[4]). W. Hempel[5]) preßt in die Kohlenproben einen Platindraht zur elektrischen Zündung. Die verwendete Bombe ist aus einer eisernen Röhre hergestellt, indem in diese ein etwa 10 mm starker Boden und ein etwa 30 mm starker Deckel eingeschraubt und hart eingelötet sind. Das so gebildete Gefäß hat ungefähr 250 ccm Inhalt und muß auf einen Druck von 50 Atm. geprüft sein. Als Verschluß dient ein Kopfstück *A* (Fig. 97); dasselbe hat ein Schraubenventil *a* und ist bei *b* zum Anschrauben an eine Flansche hergerichtet. In dasselbe ist der eiserne Stift *c* fest eingeschraubt, der Stift *d* hingegen für elektrische Ströme isoliert eingesetzt. In die Stifte *c* und *d* sind etwa 0,8 mm starke Platindrähte *f* und *g* eingeschraubt und eingelötet, welche das aus feuerfestem Ton hergestellte Näpfchen *e* tragen. Die Isolierung des Poldrahtes *d* erreicht man, indem man über die konische Verstärkung *h* desselben ein Stück dünnwandigen Gummischlauchs *i* zieht, den man vorher durch das lange konische Loch des Verschlußstückes geschoben hat, und dann unter gleichzeitigem starken Ausziehen des Schlauches den Poldraht *d* scharf eindrückt. Der untere Teil des Gummischlauches wird so abgeschnitten, daß er etwa 1 cm weit unter der Oberfläche des Eisenkopfes im Loche steckt; den oberen Teil läßt man etwas über den Kopf herausragen. Um ein Verbrennen des Gummischlauches im Innern des Loches zu vermeiden, stopft man den unteren Teil desselben mit Asbest aus. Der durch das Pressen herge-

---

[1]) Compt. rend. 115, 201.

[2]) Bull. Soc. de Mulhouse 1891, 577.

[3]) Génie civ. 1894, 192; Bull. soc. d'encourag. 1892, 346; Zsch. f. angew. Chem. 1892, 491. — Mahlersches Kalorimeter liefert L. Golaz in Paris (23 bis Avenue du Parc de Montsouris) für 1050 Frcs. (Zsch. f. Rübenz. 1894, 757).

[4]) Zsch. f. angew. Chem. 1898, 865.

[5]) Zsch. f. angew. Chem. 1892, 389; 1896, 486.

stellte Kohlenzylinder wird durch einfaches Umwickeln seiner Platindrähte um die Platinträger *f* und *g* in Elektrizität leitende Verbindung mit denselben gebracht. Die Dichtung des Ventils und des Kopfstückes erfolgt durch Bleiplättchen. Nachdem das Kopfstück fest in das Autoklavengefäß eingeschraubt ist, erfolgt die Füllung mit Sauerstoff. Zu diesem Zweck wird dasselbe mit einem Sauerstoffbehälter verbunden. Zwischen Sauerstoffbehälter und Autoklaven ist ein Manometer eingeschaltet. Die Füllung geschieht, indem man erst das Ventil *a* um eine ganze Drehung aufschraubt und dann das Ventil *c* ganz vorsichtig öffnet.

Fig. 97.

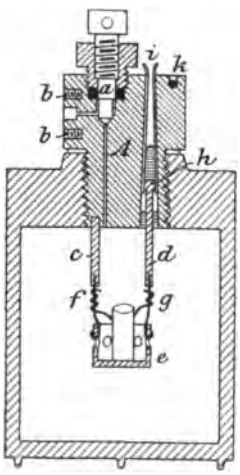
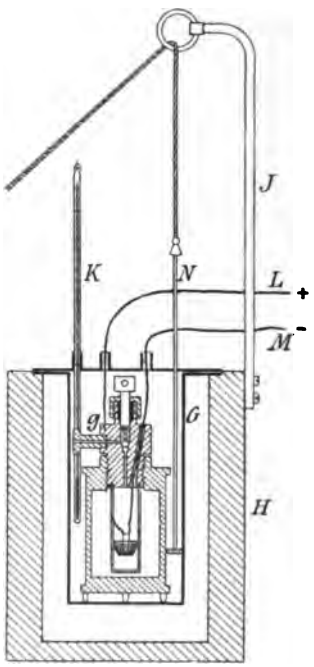


Fig. 98.



Ist der Druck im Autoklaven auf 6 Atm. gestiegen, so schließt man *c*, läßt den Sauerstoff, welcher den Autoklaven erfüllt, wieder heraus, indem man die Flantsche *d* etwas aufschraubt, wodurch der größte Teil des Stickstoffes, welcher in derselben enthalten ist, ausgespült wird, und läßt nun so viel Sauerstoff in den Autoklaven strömen, bis der Druck 12 Atm. entspricht. Hierauf schließt man die Ventile und stellt den Autoklaven in der aus Fig. 98 ersichtlichen Weise im Kalorimetergefäß auf.

Das Kalorimeter wird gebildet aus dem mit einem Deckel versehenen Metallgefäß *G* (Fig. 98), welches mit einem Abstand von etwa 2 cm in das Holzgefäß *H* gehängt ist und 1 Liter Wasser enthält. In dem Kalorimeter befindet sich ein feines Thermometer *K*, an welchem man noch Hundertelgrade schätzungsweise ablesen können muß, und eine Rührvorrichtung *N*. Die Rührvorrichtung besteht aus einem kreisförmig gebogenen Blech, welches mittels zweier Führungsstangen und einer Schnur, die durch einen Ring geht, auf und ab bewegt werden kann. Mittels der Poldrähte *L* und *M* und der Quecksilberkontakte *i* und *k* (vgl. auch Fig. 97) wird der Apparat mit einer Tauchbatterie verbunden. Nach dem Zusammenstellen des Kalorimeters wartet man so lange, bis das Thermometer bei zwei in einem Intervall von 5 Minuten gemachten Ablesungen keine Differenz mehr zeigt. Ist dies erreicht, so wird durch Eintauchen der Batterie der in der Kohle eingeschlossene Platindraht zum Glühen gebracht und dadurch die Entzündung derselben herbeigeführt. Unter fortwährendem Umrühren beobachtet man das Thermometer so lange, bis es anfängt, wieder zurückzugehen. Anfangs- und Endtemperatur werden notiert.

Nach Kroecker[1]) ist der Kopf der Bombe mit zwei gasdicht verschließbaren Kanälen ausgestattet. Außer dem Kanal, welcher für die Einführung des Sauerstoffs gemacht ist, geht noch ein zweiter Kanal, der im Innern des Gefäßes durch ein Platinröhrchen bis auf den Boden fortgesetzt ist, durch den Kopf der Bombe. Diese zweite Durchbohrung gestattet es, nach Beendigung der Verbrennung die Verbrennungsgase bezw. das kondensierte Wasser aus der Bombe auszutreiben. Beide Kanäle sind von oben durch Ventile gasdicht verschließbar. Außer diesen beiden Kanälen besteht noch eine dritte Durchbohrung, durch welche ein Platindraht isoliert durchgeführt ist.

G. Lunge[2]) bemerkt über die Mahlerschen Bombenapparate, daß sie teuer sind, wenn man alles unvermeidliche Zubehör berücksichtigt. Einschließlich der feinen Thermometer, der Rührwerksmaschine, der Sauerstoffbombe u. s. w. dürfte man auf etwa 1200 Mark rechnen müssen und kann ganz genaue Resultate nur erwarten, wenn man in einem eigenen, vor Temperaturschwankungen möglichst geschützten Raum arbeitet, in dem der Apparat fest aufgestellt ist. Die Arbeit mit stark komprimiertem Sauerstoff, sowie die sonstigen Operationen erfordern bei allen Bombenapparaten ziemliche Übung und es ist gar nicht daran zu denken, den Apparat wenig erfahrenen jungen Leuten in die Hand zu geben, was Verf. nur bestätigen kann. Einer der größten Übelstände ist das leichte

[1]) Zsch. f. angew. Chemie 1897, 327; 1898, 865; 1901, 444.
[2]) Zsch. f. angew. Chemie 1901, 794.

Schadhaftwerden des Emails der Bombe, die sich dann überhaupt nicht mehr reparieren läßt, was auch Langbein[1]) hervorhebt, der daher Bomben mit Platinfutter beibehält.

Brennwertbestimmung nach Parr. Parr empfiehlt, die Probe mit Natriumsuperoxyd zu verbrennen; G. Lunge[2]) empfiehlt das Verfahren in folgender Weise auszuführen. Als Kalorimeter dient ein vernickeltes Kupfergefäß *A* (Fig. 99) von etwas über 2 *l* Inhalt, aufgestellt in einem Gefäße aus Holzmasse *C*, welches in einem weiteren, ähnlichen Gefäße *B* steht. Die beiden Lufträume *c* und *b* und der aus einem Stücke bestehende Doppeldeckel *G* mit Lufthohlraum *g* geben zusammen

Fig. 99.

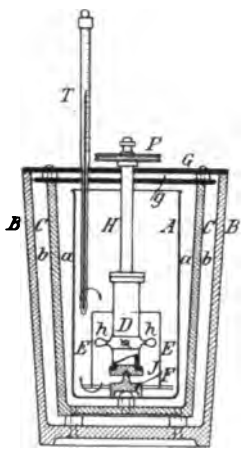
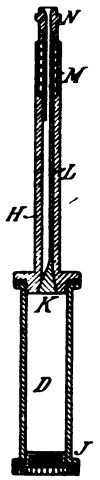


Fig. 100.



mit der Holzmasse eine für die Praxis genügende Wärmeisolierung. Das Reaktionsgefäß („Patrone") *D* (Fig. 100) ist ein starker, vernickelter Messingzylinder, unten und oben durch Deckel mit gutem Schraubengewinde unter Anwendung von Lederscheiben verschlossen, von etwa 35 cc Inhalt. Der untere Deckel *I* ruht auf einem mit dem Einsatzzylinder *E* verbundenen konischen Lager *F*; der obere Deckel verlängert sich in ein Ansatzrohr *H*, welches durch *G* hindurch nach außen reicht, und auf das man die Schnurrolle *P* mit Reibung aufstecken kann. Vier Schraubenflügel *h h* werden durch federnde Klammern auf *D* aufgesteckt, und dadurch und den kurzen Zylinder *E* wird bei Umdrehung von *D* mittels einer Raabeschen Turbine ein Strom erzeugt, der bei ge-

[1]) Zsch. f. angew. Chemie 1900, 1235; 1901, 1260.
[2]) Zsch. f. angew. Chemie 1901, 794.

nügender Geschwindigkeit das Wasser von oben nach unten saugt und in der Pfeilrichtung unten aus *E* austreibt, so daß das Wasser vollkommen durchgemischt und die Temperatur innerhalb des Kalorimeters ausgeglichen wird. Die Schraubenflügel *h* sind so angebracht, daß der Wasserstrom zunächst entlang dem Zylinder *D* hinunter und dann außerhalb *E* in die Höhe geht, wenn die Drehung nach rechts geht. Fig. 100 zeigt, daß das Rohr *H* inwendig ein engeres, seitlich geschlitztes Rohr *L* enthält, welches unten in ein konisches Ventil *K* ausläuft, wodurch, mittels der lose eingelegten Spiralfeder *M*, die Verbindung mit dem Innern von *D* abgesperrt ist, wenn man nicht oben bei *N* das Rohr *L* drückt. Dadurch wird der Austritt von Gasen während der Verbrennung verhindert, aber ein als Initialzünder dienendes, glühendes Stückchen Eisendraht, das man oben bei *N* hineinwirft, und das in dem Schlitze von *L* sofort auf das Ventil *K* fällt, kann durch plötzliches Niederdrücken von *N* in das Innere von *D* gelangen. Im Deckel *G* ist schließlich noch ein Loch von 8 bis 9 mm Durchmesser angebracht, durch welches ein feines Thermometer eben hindurchgeht, das man mittels einer aufgesteckten dicken Gummischeibe so einhängt, daß der untere Rand seines Gefäßes etwa bis zur halben Tiefe von *A* hineinragt. — Man stellt das Doppelgefäß *C B* auf einen festen Tisch im Bereiche einer bewegenden Kraft (Raabesche Wasserturbine). Das Kalorimetergefäß *A* wird, um Verspritzen von Wasser zu verhüten, außerhalb der Holzhülle mit 2 *l* Wasser gefüllt; man muß überhaupt dafür sorgen, daß weder die Außenseite von *A*, noch die Innenseite der Isolierhülle *C* mit Wasser benetzt wird, was durch dessen Verdunstung einen Fehler in der Temperaturablesung hervorrufen würde. Die Temperatur des Wassers sollte etwa 2° unter der Zimmertemperatur sein. Das Gefäß *A* wird nun sorgfältig in *C* eingesetzt und ist nun bereit zum Empfang des Reaktionsgefäßes *D*.

Man trocknet es inwendig und auswendig vollständig ab, am besten unter gelinder Erwärmung auf einem Sandbade u. dgl. und schraubt den unteren Deckel *I* dicht auf, zuerst mit der Hand und zuletzt durch eine Drehung mit dem kleinen, dem Instrument beigegebenen Schlüssel. Man bringt die nötige Menge Natriumsuperoxyd, etwa 10 g, hinein, welches durch ein Sieb mit höchstens 1 mm weiten Öffnungen gesiebt sein sollte. Am besten bewahrt man das Reagens in einem weithalsigen, verstöpselten Glase auf, in dem ein (den Apparaten beigegebener) gestielter Meßbecher aus vernickeltem Messing mit eingeschlossen ist, der 10 g des Reagens faßt und nach dem Gebrauche sofort wieder in das Glas gesteckt wird. Nach dem Natriumsuperoxyd bringt man von der zu prüfenden Kohle entweder 0,5 oder 1 g, darauf event. die übrigen Reagentien in den Zylinder, schraubt sofort den Deckel auf, schüttelt das Gefäß gut um, wobei man den Ansatz *N* mit einem Finger nach oben drückt, damit nicht

zufällig das Ventil *K* aufgeht und etwas Mischung in das Innere von *L* gelangt, klopft dann leicht auf, damit die Mischung sich setzt, probiert das Ventil *K* durch Anschlagen, um sich zu überzeugen, daß es leicht spielt, steckt die Federklammern *h* an und setzt nun das Gefäß *D* in *A* so ein, daß es auf dem konischen Zapfen am Boden aufruht.

Die zu prüfende Kohle muß durch ein Drahtsieb von 0,3 mm Maschenweite gesiebt werden; nur bei hartem Anthrazit ist noch fernere Zerteilung nötig, wozu man z. B. ein Stück Beutelseide unter das Drahtsieb einschieben kann. Braunkohlen muß man unbedingt vorher etwa 1 Stunde bei 105—110° trocknen; man wägt davon genau 1 g ab, ohne weiteren Zusatz, und schüttet dies zu dem schon im Reaktionsgefäße befindlichen Inhalte eines Meßbechers, d. i. etwa 10 g gesiebtem Natriumsuperoxyd, worauf man, wie beschrieben, abschließt und 1 bis 2 Minuten durchschüttelt. Steinkohlen braucht man, falls sie nicht über 2 oder höchstens $2^1/_2$ Proz. Feuchtigkeit enthalten, nicht zu trocknen, wohl aber bei mehr Feuchtigkeit. Bei gewöhnlichen, bituminösen Steinkohlen wägt man genau 0,5 g ab und dazu genau 0,5 g fein gepulverte reine Weinsäure; dies kommt wieder zu einem Meßbecher (10 g) Na_2O_2. Bei harten Kohlen, Anthraziten u. dgl. pulverisiert man feiner, wie schon erwähnt, wägt genau 0,5 aus und setzt dazu genau 0,5 fein gepulverte Weinsäure und 1 g Kaliumpersulfat, was alles zu einem recht vollen Meßbecher voll Na_2O_2 kommt.

Der Deckel *G* wird aufgesetzt, die Schnurscheibe *E* aufgesteckt, die Schnur darüber gelegt und das Thermometer *r* so eingesteckt, wie es die Figur zeigt. Man setzt die Raabesche Turbine in Bewegung, so daß die Rolle *E* sich in der Richtung eines Uhrzeigers mit etwa 150 Umdrehungen die Minute bewegt, und läßt rotieren, bis das Thermometer konstant geworden ist, was nach etwa 3 Minuten der Fall sein wird, worauf man abliest; der Motor geht natürlich bis zu Ende des Versuches ununterbrochen weiter.

Die Zündung wird bewirkt durch ein glühendes Stückchen Eisendraht von 2,5 mm Durchmesser, 10 mm lang. Ein solches Stückchen soll etwa 0,4 g wiegen und kann sehr oft gebraucht werden, bis sein Gewicht erheblich unter 0,4 g fällt. Bei vielen Versuchen hat es sich herausgestellt, daß weiches Eisen für diesen Zweck weit geeigneter als Nickel, Kupfer, Silber und selbst Platin ist. Es schmilzt nicht, wie die drei ersten Metalle es unter Bildung von Superoxyden tun, und bedeckt sich gleich das erste Mal mit einer fest anhaftenden schwarzen Kruste von Fe_3O_4, welche es für lange Zeit schützt. Bei obigem Gewichte und bei einer Temperatur von 700° entspricht die durch das Eisen eingeführte Wärmemenge einem Betrage von $0{,}400 \times 0{,}12 \times 700 = 33{,}6$ c, entsprechend einer Temperaturerhöhung im Kalorimeter von 0,016°. Da

man nur auf 0,005° abliest, so setzt man dafür einen konstanten Abzug von 0,015°. Man faßt das Eisenstückchen mit der beigegebenen gekrümmten Pinzette so, daß es senkrecht nach unten zeigt, erhitzt es in der Bunsenbrennerflamme bis zur Rotglut, läßt es oben in *N* hineinfallen und drückt *N* mittels der Pinzette scharf und unter schnellem Loslassen herunter, so daß das Eisen aus *K* herausfällt, ohne daß Gas durch *L* entweicht. Sofort hört man ein einige Sekunden dauerndes Geräusch, und das Thermometer steigt erst schnell, dann langsam; nach 4 bis 5 Minuten ist das Maximum erreicht, was etwa 5 Minuten konstant bleibt und abgelesen wird. — Der Versuch ist nun beendigt. Man stellt den Motor still, entfernt das Thermometer, dann die Scheibe *P*, nimmt den Deckel *G* ab, hebt das Blechgefäß *A* mit der Patrone *D* heraus, entfernt die Federklammern *h h*, schraubt die beiden Deckel *H* und *I* ab und legt den Zylinder *D* in eine mit warmem Wasser gefüllte Schale, worauf sein Inhalt unter starker Erwärmung sich auflösen wird. Beim Neutralisieren der Lösung mit Salzsäure kann man erkennen, ob unverbrannter Kohlenstoff vorhanden ist, in welchem Falle natürlich der Versuch verloren ist. Dies tritt aber nur bei Anthrazit ein, wenn man aus Versehen den Zusatz von Kaliumpersulfat weggelassen hat; bei Steinkohlen genügt der Zusatz von Weinsäure, und bei Braunkohlen fällt auch dieser weg und wird durch Verdoppelung der Kohlenmenge ersetzt.

Die Berechnung der Resultate geschieht wie folgt. Der Wasserwert des von der Standard Calorimeter Co. in Champaign gelieferten (von Max Kaehler & Martini verkauften) Instrumentes ist = 123,5 g. Einschließlich des Wassers selbst haben wir 2123,5 g. Von der entwickelten Wärme t'—t kommt 73 Proz. auf die Verbrennung selbst, 27 Proz. auf die Reaktion der Verbrennungsprodukte mit dem Na_2O bezw. Na_2O_2. Wenn man also 1 g Kohle verbrennt, was bei Braunkohle geschieht, so werden 0,73 × 2123,5 (t'—t) Kal. entwickelt = 1550 (t'—t). Man braucht also von der abgelesenen Größe t'—t nur 0,015° für die mit dem heißen Eisendraht eingeführte Wärme abzuziehen und den Rest mit 1550 zu multiplizieren, um den Brennwert für 1 g der Kohle zu ermitteln. Bei Steinkohle verwendet man nur 0,5 g, müßte also den abgelesenen Temperaturunterschied mit 3100 multiplizieren. Vorher muß man aber die nach vielen Versuchen für 0,5 g Weinsäure + 0,4 g Eisen von 700° gültige Zahl 0,85° abziehen. Bei Anthrazit gilt folgendes. 1 g Persulfat für sich zeigt mit 0,4 Eisen eine Temperaturerhöhung von 0,155°. Da man aber nur ein Eisenstückchen für die Zündung braucht, so beträgt der gesamte Abzug für 0,5 g Weinsäure, 1 g Persulfat und 0,4 g Eisen: 0,85 + 0,155 — 0,015 = 0,99°. Wenn das Natriumsuperoxyd zu viel Feuchtigkeit angezogen hat (was bei größeren, öfters der Luft ausgesetzten Vorräten eintreten kann), so fallen die Resultate zu hoch aus. Man muß dann einen Kontrollversuch mit 0,5 g reiner Weinsäure und etwa $^2/_3$ Meßbecher voll Natriumsuperoxyd (etwa 7 g) machen. Falls dabei die Temperatur im Kalori-

meter um mehr als 0,85° steigt, so muß man dies beim späteren Gebrauche in der Art anrechnen, daß man für je 0,1° der beobachteten Mehr-Steigerung immer 0,15° (als Betrag für einen vollen Meßbecher des Reagens) der obigen Korrektion hinzufügt.

Das Verfahren ist viel bequemer als das Bombenverfahren und daher beachtenswert[1]).

---

[1]) Nach den in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen von Offerhaus (Zsch. angew. Chemie 1903, 911) soll man statt des von Parr selbst ermittelten Koeffizienten 1550 die folgenden Koeffizienten verwenden:

Für	Kohlen	bis	5500	Kal.	Heizwert	1360
„	„	von	5500—5950	„	„	1390
„	„	„	5950—6750	„	„	1420
„	„	„	6750—7650	„	„	1450
„	„	„	7650—8250	„	„	1480
„	„	„	8250—8550	„	„	1510
„	„	über	8550	„	„	1540.

Langbein (ebend. S. 1075) verwirft auf Grund davon das Parrsche Verfahren vollständig, was doch zu weit geht. G. L.

Fabrikation der schwefligen Säure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

Von

Professor Dr. G. Lunge in Zürich.

Darstellung der schwefligen Säure.

Wir behandeln dies als besonderen Abschnitt, da schweflige Säure nicht, wie früher, zum allergrößten Teile nur für den Bleikammerprozeß dargestellt wird, sondern auch in ganz großem Maßstabe für die Fabrikation von Sulfitzellulose, in kleinerem Maßstabe für diejenige von flüssigem Schwefeldioxyd.

Rohmaterialien.

I. Schwefel (Rohschwefel).

Der sizilianische Rohschwefel kommt in Broten von 28—30 kg Gewicht in den Handel; wegen der Sprödigkeit des Schwefels findet man diese Brote gewöhnlich auf dem Transporte in größere und kleinere Brocken und Pulver zertrümmert. Die beste Sorte („firsts“, „prima Lercara“ oder „prima Licata“) besteht aus großen, glänzenden, bernsteingelben Stücken. Die zweite Sorte („seconds“, „seconda vantaggiata“) ist nicht so glänzend, aber noch schön gelb. Die Hauptmenge geht im Handel als dritte Sorte („thirds“, „terza vantaggiata“); sie hat eine mattere Farbe und ist nicht mehr ganz reingelb, enthält aber oft nur ½ Proz. und selten über 2 Proz. Asche, ausnahmsweise 4 Proz. und darüber. Die vierte Qualität ist graugelb und kann große Mengen (bis 25 Proz.) erdiger Substanzen enthalten. „Zolfo ventilato“ ist gemahlener, durch einen Luftstrom fortgeblasener und dadurch gesiebter Schwefel.

Der sizilianische Schwefel des Handels enthält von flüchtigen Substanzen nur sehr geringe Mengen von Bitumen und meist nur Spuren oder gar nichts von Arsen und Selen. Der von Phipson analysierte Schwefel aus der Solfatare bei Neapel, mit 11,162 Proz. Arsen und 0,164 Proz. Selen, ist ohne jede Bedeutung für die Praxis.

Der Feinheitsgrad des gemahlenen Schwefels muß bestimmt werden, wenn es sich um seine Anwendung zum Bestäuben der Weinreben zur Bekämpfung des Oïdium handelt. Dies geschieht mittels des in Fig. 101 gezeigten Sulfurimeters von Chancel. Es ist ein unten geschlossenes, oben mit Glasstöpsel versehenes zylindrisches Glasrohr von 23 cm Länge und 15 mm Weite, welches, vom Boden anfangend, eine Teilung in 100 Grade zeigt. Jeder Grad ist = $^1/_4$ ccm; die 100 Grade (25 ccm) nehmen eine Länge von 100 mm ein. Wird gepulverter Schwefel mit Äther geschüttelt, so bildet er in der Ruhe eine Schicht, deren Höhe im Verhältnis zur Feinheit der Mahlung steht. Um nun den gemahlenen Schwefel darauf zu untersuchen, wird er durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite getrieben, um die beim Lagern entstandenen Klumpen zu zerteilen. Man bringt dann 5 g davon in das Rohr und füllt dieses zur Hälfte mit wasserfreiem Äther von möglichst nahe an 17,5° C. an. Durch kräftiges Schütteln werden die noch durch das Sieb gegangenen Klümpchen zerteilt, dann Äther nachgefüllt, bis er 1 cm über dem Teilstriche 100 steht, wieder kräftig durchgeschüttelt und das Rohr senkrecht gestellt. Wenn die Schwefelschicht nicht mehr sinkt, liest man die Zahl ab, bis zu der sie reicht; sie gibt die Feinheit in Graden Chancel an. Gewöhnlicher gemahlener Schwefel zeigt 50—55°, feinere Qualitäten 70—75°, Zolfo ventilato 90—95°. Zum Gebrauche in Weinbergen verlangt man mindestens 60°, manchmal aber bis 75° Chancel.

Fig. 101.

Nach H. Fresenius und P. Beck (Zsch. f. analyt. Chem. **42**, 21) soll man das Sulfurimeter von genau bestimmten Dimensionen nehmen (sie empfehlen den Bezug von Joh. Greiner in München). Das Greinersche Instrument weicht in den Dimensionen von dem von mir bezogenen französischen ab; die Länge des Rohres bis zum Teilstrich 100 ist dabei 175 mm, die Länge des geraden Teiles zwischen 10 und 100° 154 mm, die innere Weite 12,68 mm). Der Äther muß über Natrium destilliert sein. Nach dem Durchschütteln ist jede Erschütterung zu vermeiden; das Instrument wird sofort in ein Stativ eingespannt und in Wasser von 17,5° C. versenkt.

Bei Schwefelpulver für Weinbergsbestäubung kann es darauf ankommen, nachzuweisen, ob ein Gemenge von gemahlenem Rohschwefel und Schwefelblumen vorliegt, was am besten durch das Mikroskop nach-

gewiesen wird, wo sich der erstere durch seine krystallinische Beschaffenheit von den zum Teil amorphen Schwefelblumen unterscheidet. Sicher ist dies natürlich nicht, da auch die letzteren mit der Zeit allmählich fast vollständig in den krystallinischen Zustand (Alpha-Schwefel) übergehen. Qualitativ kann man auch den Umstand heranziehen, daß ein Teil der Schwefelblumen in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist, aber bei alten Schwefelblumen wird dies zuweilen sehr wenig betragen, und von quantitativer Verwendung dieser Reaktion kann gar nicht die Rede sein, da auch die frischen Schwefelblumen löslichen und unlöslichen Schwefel in ganz verschiedenen Mengen enthalten.

Übrigens sind die Meinungen darüber sehr geteilt, ob gepulverter Rohschwefel oder Schwefelblumen für die Bestäubung der Reben vorzuziehen sei. H. Fresenius und Beck meinen das erstere, weil das krystallinische Pulver von Rohschwefel besser an den Blättern hafte, als die amorphen Schwefelblumen. In Frankreich hält man aber die letzteren für besser, weil ihre Verteilung viel feiner als diejenige des gemahlenen Schwefels ist (der allerdings der Billigkeit wegen meist vorgezogen wird) und weil die den Schwefelblumen anhaftenden Säuren gerade am wirksamsten zur Zerstörung des Oïdium beitragen.

Die chemische Prüfung des Rohschwefels erstreckt sich auf folgende Punkte:

1. Asche wird bestimmt durch Verbrennung von etwa 10 g Schwefel in einem gewogenen Porzellanschälchen und Wägen des Rückstandes.

2. Feuchtigkeit. Bei nicht gepulvertem Rohschwefel ist es oft nicht nötig, diese zu bestimmen. Es kann aber bei Verfälschung durch absichtliche Benetzung oder auch bei zufälligem Eindringen von Regen nötig werden, ist jedoch immer mißlich, da es kaum möglich ist, eine in dieser Beziehung den wirklichen Durchschnitt darstellende Probe zu erhalten, und noch weniger möglich, diese ohne Verlust an Feuchtigkeit soweit zu zerkleinern, als es für die Bestimmung im Laboratorium nötig ist. Jedenfalls muß man recht schnell arbeiten, nur ganz gröblich zerkleinern und mindestens 100 g zur Bestimmung verwenden. Bei gemahlenem Schwefel kann man natürlich viel leichter ein, auch kleineres, Durchschnittsmuster entnehmen. Nach Fresenius und Beck a. a. O. soll man das Trocknen nur kurze Zeit und nicht über 70° vornehmen.

F. B. Carpenter (J. Soc. Chem. Ind. 1902, 832) fand bei mexikanischem Schwefel Schwierigkeiten in der Bestimmung von Wasser und Schwefel infolge von Gipsgehalt. Er bestimmt daher die Feuchtigkeit im Vakuum über Schwefelsäure. Eine Probe wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure von Gips befreit, der Rückstand getrocknet

und gewogen und der Schwefel darin durch Verbrennen oder durch Lösen in Schwefelkohlenstoff (s. u.) bestimmt.

3. Bituminöse Stoffe. Schon die Mißfärbung des Schwefels zeigt irgend größere Mengen davon an. Bei gewöhnlichem Handelsschwefel kommt selten so viel davon vor, daß eine Bestimmung davon nötig ist, aber Schwefel aus Gasreinigungsmasse erscheint dadurch manchmal ganz schwarz.

H. Fresenius und Beck a. a. O. vertreiben den Schwefel durch Verdampfen bei wenig über 200°, wägen den Rückstand, äschern ein, wägen wieder und sehen als organische Substanz den Unterschied zwischen den beiden Wägungen an.

4. Arsen kann in sehr kleinen Mengen zuweilen im sizilianischen, in größeren Mengen im Solfatarenschwefel (vgl. S. 266) und namentlich in dem aus Schwefelkies und aus Sodarückständen gewonnenen vorkommen, und zwar in zwei Formen, als Schwefelarsen, As_2S_3, und als Arsentrioxyd, As_2O_3; ausnahmsweise auch als Calcium- oder Eisenarsenit.

Zur qualitativen Prüfung auf Arsen wird nach Hagers Kramamethode (Pharm. Centr. 1884, 265 u. 443) 1 g Schwefel mit 15 Tropfen Ammoniak und 2 ccm Wasser durchgeschüttelt, nach $^1/_2$ Stunde auf ein Filter gebracht und das Filtrat in einem Reagierglase mit 30 Tropfen Salzsäure und 15 Tropfen Oxalsäurelösung versetzt. Alsdann stellt man einen Streifen blanken Messingbleches hinein und erhitzt auf 60—100°, worauf bei Gegenwart von Arsen sofort ein eisenfarbiger bis schwarzer Überzug auf dem Blech entsteht.

Das Sulfid und Oxyd des Arsens kann man durch Digestion des Schwefels mit verdünntem Ammoniak bei 70—80° ausziehen; sie bleiben dann beim Verdunsten der Lösung zurück. Besser schlägt man aus dieser das Arsen, nach Übersättigen mit Salzsäure, durch Schwefelwasserstoff nieder (das als solches vorhandene As_2S_3 fällt natürlich auch ohne Anwendung von H_2S aus). Am besten bestimmt man nach Schäppi (Chem. Ind. 1881, 409) das Arsen in der ammoniakalischen Lösung durch genaues Neutralisieren mit Salpetersäure, Verdünnen und Titrieren mit $^1/_{10}$ Normalsilbernitrat: als Indikator dient neutrales Kaliumchromat, das nach Ausfällung des Arsens durch einen Tropfen der Lösung braun gefärbt wird.

Die arsenigsauren Salze findet man im Rückstand vom Ausziehen des Schwefels mit Schwefelkohlenstoff; man muß diesen Rückstand mit Königswasser digerieren und in gewöhnlicher Art auf Arsen prüfen, wie es bei „Schwefelsäure“ näher angegeben ist.

5. Selen kann nachgewiesen werden durch Oxydation des Schwefels, am besten durch Verpuffen mit Salpeter; die Schmelze wird in

Salzsäure gelöst und mit schwefliger Säure behandelt, welche das Selen als rotes Pulver ausfällt.

In Amerika prüft man nach Reed (Chem.-Ztg. 1897, Rep. 252) wie folgt auf Selen. Man kocht 0,5 g des Schwefels mit einer Lösung von 0,5 g Cyankalium in 5 ccm Wasser, filtriert und säuert das Filtrat mit Salzsäure an; nach einstündigem Stehen soll keine rote Färbung von Selen entstehen. Eine schwach gelbliche, durch Persulfocyansäure veranlaßte Färbung schadet nichts. Noch empfindlicher ist die Probe, wenn man 1 g Schwefel mit 2 g Cyankalium eine Stunde lang kocht, nochmals 0,5 g Cyankalium zusetzt und wieder $^1/_2$ Stunde kocht. Natürlich wird dabei etwa vorhandenes Eisen mit dem Rhodankalium reagieren.

6. Eine direkte Bestimmung des Schwefels durch seine Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff wurde von Macagno vorgeschlagen (Chem. N. **48**, 192), der auch eine dafür bestimmte Tabelle berechnete. Dieser Gegenstand ist von Pfeiffer neuerdings untersucht und die betreffenden spez. Gewichte mit größter Genauigkeit bestimmt worden (Zsch. anorg. Chem. **15** [1897], 194)[1]). Um auf dieser Grundlage den Schwefel zu bestimmen, schüttle man eine abgewogene Probe des Rohmaterials im gepulverten Zustande in einer gut verschlossenen Flasche mit wenigstens der vierfachen, ebenfalls genau hineingewogenen Menge von reinem Schwefelkohlenstoff, und bestimme von einer klaren Probe bei bekannter Temperatur (+ 15° C. und höher) das spezifische Gewicht.

Nachdem dies, wenn nötig, mit Hilfe der Formel:

$$\text{Spez. Gew. bei } 15^0 = \text{Spez. Gew. bei } t^0 \times \frac{1 + at + bt^2 + \ldots}{1 + a \times 15 + b \times 15^2}$$

(wo $a = 0{,}0011398$, $b = 0{,}000001370$) auf + 15° reduziert worden ist, ergibt sich der Prozentgehalt der untersuchten Substanz an Elementarschwefel nach der Formel:

$$\%\,S = \frac{a \times b}{c},$$

worin

a = Gewichtsmenge S, welche 100 Teile CS_2 lösen (nach der folgenden Tabelle),
b = Gewicht des zum Ausschütteln angewandten CS_2,
c = Gewicht der Substanz.

---

[1]) Neuerdings hat P. Fuchs (Zsch. angew. Ch. 1898, 1189) diesen Gegenstand von neuem behandelt, aber keine von Pfeiffers wesentlich abweichenden Ergebnisse bekommen.

Tabelle.

Spezifische Gewichte der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff mit den entsprechenden Gewichtsmengen Schwefel, welche von je 100 Gewichtsteilen reinem Schwefelkohlenstoff bei 15° C. (bezogen auf Wasser von 4° C.) gelöst werden.

Spez. Gewicht	100 CS_2 hat gelöst S	Spez. Gewicht	100 CS_2 hat gelöst S	Spez. Gewicht	100 CS_2 hat gelöst S	Spez. Gewicht	100 CS_2 hat gelöst S
1,2708	0,0	1,2999	6,4	1,3263	12,8	1,3507	19,2
1,2717	0,2	1,3007	6,6	1,3271	13,0	1,3514	19,4
1,2726	0,4	1,3016	6,8	1,3279	13,2	1,3521	19,6
1,2736	0,6	1,3024	7,0	1,3287	13,4	1,3529	19,8
1,2745	0,8	1,3032	7,2	1,3295	13,6	1,3536	20,0
1,2754	1,0	1,3041	7,4	1,3303	13,8	1,3543	20,2
1,2763	1,2	1,3050	7,6	1,3311	14,0	1,3550	20,4
1,2772	1,4	1,3058	7,8	1,3319	14,2	1,3557	20,6
1,2782	1,6	1,3066	8,0	1,3326	14,4	1,3564	20,8
1,2791	1,8	1,3074	8,2	1,3334	14,6	1,3571	21,0
1,2800	2,0	1,3083	8,4	1,3342	14,8	1,3577	21,2
1,2809	2,2	1,3091	8,6	1,3350	15,0	1,3584	21,4
1,2819	2,4	1,3100	8,8	1,3357	15,2	1,3591	21,6
1,2828	2,6	1,3108	9,0	1,3365	15,4	1,3598	21,8
1,2838	2,8	1,3116	9,2	1,3373	15,6	1,3605	22,0
1,2847	3,0	1,3125	9,4	1,3380	15,8	1,3612	22,2
1,2856	3,2	1,3133	9,6	1,3388	16,0	1,3619	22,4
1,2866	3,4	1,3142	9,8	1,3396	16,2	1,3626	22,6
1,2875	3,6	1,3150	10,0	1,3403	16,4	1,3633	22,8
1,2885	3,8	1,3158	10,2	1,3411	16,6	1,3640	23,0
1,2894	4,0	1,3166	10,4	1,3418	16,8	1,3646	23,2
1,2903	4,2	1,3174	10,6	1,3426	17,0	1,3653	23,4
1,2912	4,4	1,3182	10,8	1,3433	17,2	1,3660	23,6
1,2920	4,6	1,3190	11,0	1,3441	17,4	1,3667	23,8
1,2929	4,8	1,3199	11,2	1,3448	17,6	1,3674	24,0
1,2938	5,0	1,3207	11,4	1,3456	17,8	1,3681	24,2
1,2947	5,2	1,3215	11,6	1,3463	18,0	1,3688	24,4
1,2956	5,4	1,3223	11,8	1,3470	18,2	1,3695	24,6
1,2964	5,6	1,3231	12,0	1,3478	18,4	1,3702	24,8
1,2973	5,8	1,3239	12,2	1,3485	18,6	1,3709	25,0
1,2982	6,0	1,3247	12,4	1,3492	18,8		
1,2990	6,2	1,3255	12,6	1,3500	19,0		

Anhangsweise möge hier auch die Untersuchung des raffinierten Schwefels besprochen werden.

Der Stangenschwefel ist meist so gut wie chemisch rein; untersuchen kann man ihn auf Aschengehalt, Arsen, Selen (nach S. 268).

Schwefelblumen sind nicht ganz so rein, namentlich enthalten sie, wenn nicht besonders ausgewaschen, freie Säure, nämlich schweflige Säure, Schwefelsäure, auch Thioschwefelsäure, auf die man nach bekannten Methoden prüft. Die Anwesenheit von Säure ist bei der Verwendung für Feuerwerkssätze durchaus auszuschließen. Nach Janda (Jahresb. der chem. Techn. 1897, 421) betrug der Glührückstand im Mittel von 30 Proben 0,063 Proz.; das Maximum war 0,283. Er untersuchte auch die Löslichkeit in kochender Ätznatronlauge von 1,2 spez. Gew., die im Mittel 98,04 Proz. betrug; Maximum 99,99 Proz., Minimum 88 Proz.; einmal nur 68 Proz.

II. Gasschwefel.

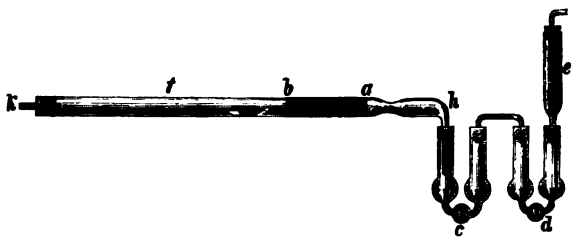
Die gebrauchte Gasreinigungsmasse der Leuchtgasfabriken[1]), welche oft über 50 Proz. freien Schwefel enthält, wird zunächst durch Auswaschen mit Wasser von den Ammoniaksalzen und darauf durch besondere Behandlung von den Cyanverbindungen befreit. Der nun verbleibende Rückstand ist ein wertvolles Material für die Erzeugung von schwefliger Säure. Er besteht im wesentlichen aus freiem Schwefel und Eisenoxyd, ist aber durch Sägespäne, teerige Stoffe etc. verunreinigt und enthält auch wechselnde Mengen von Kalk etc., welche bei der Verbrennung einen Teil des Schwefels zurückhalten; daher wendet man eine Methode an, welche nur auf den gewinnbaren Teil des Schwefels Rücksicht nimmt (Zulkowsky, Dinglers Journ. **241**, 52). Man verbrennt den Gasschwefel mit Hilfe von platiniertem Asbest, leitet die Gase in eine Lösung von Ätzkali und unterbromigsaurem Kali und bestimmt die dort kondensierte resp. gebildete Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbaryum.

Die Verbrennung geschieht in einem 60 cm langen Verbrennungsrohr (Fig. 102), welches bei *a* verengt und dessen Ende zu einem 10 cm langen, nicht zu dünnen, abwärts gerichteten Röhrchen ausgezogen ist. Zwischen *a* und *b* kommt eine 20—25 cm lange Schicht platinierter Asbest, 7—10 cm dahinter ein Porzellanschiffchen mit ca. 0,4 g Gasschwefel. Das Rohrende bei *k* wird mit einem Sauerstoffgasometer in Verbindung gesetzt. Zur Absorption dienen die beiden Kugel-U-Röhren *c* und *d* von 14 cm Höhe und das mit Glaswolle gefüllte Rohr *e*. Die Absorptionsflüssigkeit wird bereitet, indem man 180 g mit Alkohol von Sulfaten gereinigtes Ätzkali in Wasser löst, 100 g Brom unter Abkühlung eintropfen läßt und auf 1 l verdünnt. 30 ccm hiervon genügen zur Bestimmung von 0,5 g Schwefel. Auch das Rohr *e* soll damit befeuchtet werden.

[1]) Die Untersuchung dieser Masse auf alle ihre wichtigeren Bestandteile wird im 2. Bande behandelt.

Man erhitzt zuerst den Teil des Rohres zwischen *a* und *b* zur Rotglut, indem man gleichzeitig feuchten Sauerstoff einleitet; darauf das Schiffchen von der Rechten zur Linken hin, schließlich bis zur Stelle *f*. Der Gasstrom muß viel stärker als bei einer Elementaranalyse sein, damit kein Schwefel unverbrannt entweicht, aber nicht so stark, daß SO_2 unabsorbiert entweichen könnte. So lange sich bei *h* ein Beschlag zeigt, muß man ihn mit einem Bunsen-Brenner in die Vorlage treiben; wenn dies aufhört, ist der Versuch beendet, was ca. 1 Stunde dauern wird. Man nimmt die Vorlagen ab, entleert und spült sie aus und gewinnt auch die in *h* zurückgebliebene Schwefelsäure, indem man durch *k* mehrmals Wasser aufsaugt. Sämtliche Flüssigkeiten werden vereinigt, mit Salzsäure übersättigt, um das Ätzkali und unterbromigsaure Kali zu zersetzen, erhitzt, nötigenfalls konzentriert, und die Schwefelsäure aus kochender Lösung mit heißer Chlorbaryumlösung gefällt.

Fig. 102.



Dieses Verfahren läßt sich auch zur Prüfung von Schwefelkiesen auf ihren Gehalt an nutzbarem Schwefel anwenden; hier muß man jedoch den platinierten Asbest weglassen und nimmt deshalb ein nur 40 cm langes, vorn ausgezogenes und umgebogenes Verbrennungsrohr.

Statt durch Bromkalilösung kann man die Absorption sehr zweckmäßig durch Wasserstoffsuperoxyd vornehmen und in diesem Falle die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure durch Titrieren mit Natron oder Natriumkarbonat ersetzen, wobei man die schon vorher vorhandene Acidität des Wasserstoffsuperoxyds in Abrechnung bringt. Bei Anwendung des neuerdings von Merck in den Handel gebrachten reinen, neutralen Wasserstoffsuperoxyds fällt dies weg. Dies geht viel schneller als Zulkowskys Methode und überhebt der Aufgabe, absolut schwefelsäurefreies Ätzkali zu verwenden. Die Reaktion ist einfach: $H_2O_2 + SO_2 = H_2SO_4$.

Ähnliche Verfahren, allerdings fast immer zur Analyse des verwertbaren Schwefels in Kiesen u. s. w., sind auch vielfach von anderer Seite vorgeschlagen worden, vgl. unten.

III. Schwefelkies (und andere Kiese)[1]).

Der Schwefelkies kommt dem Analytiker meist in versiegelten, kontradiktorisch nach den S. 10 ff. angeführten Regeln gezogenen Durchschnittsmustern von 200—300 g zu.

Die wichtigste Bestimmung darin ist natürlich die Ermittelung des Gehaltes an Schwefel. Außerdem werden noch die Feuchtigkeit, seltener Kupfer, Arsen, Zink und kohlensaure Erden bestimmt. Die vollständige Analyse der Pyrite wird nur äußerst selten und dann wohl nur bei dem erstmaligen Bezuge dieses Rohmateriales vorgenommen.

1. Feuchtigkeit. Man trocknet den grobgepulverten Kies bei 105°, bis das Gewicht konstant bleibt. Für die folgenden Proben wird nicht getrockneter Kies, sondern das fein gepulverte und in gut verschlossener Flasche aufbewahrte Durchschnittsmuster direkt verwendet.

Die Analysenresultate werden auf den trockenen Kies berechnet, zu welchem Zwecke eine besondere Wasserbestimmung für das Durchschnittsmuster vorgenommen wird.

2. Schwefel. Es kommt zunächst darauf an, ob man den Gesamtschwefel oder den durch Königswasser aufschließbaren oder endlich den durch Erhitzen im Luftstrome austreibbaren Schwefel bestimmen will. Im ersteren Falle erhält man auch den Schwefel des etwa vorhandenen Schwerspats und Bleiglanzes, welcher für die Erzeugung von schwefliger Säure nutzlos ist. Aus diesem Grunde, dann aber auch wegen der sicheren und schnellen Arbeit und wegen der Vermeidung des (die Platintiegel sehr angreifenden) Schmelzens wird fast allgemein die nasse Aufschließung vorgezogen in der ihr durch mich[2]) gegebenen Form, welche durch mein „Taschenbuch für Sodafabrikation" den Rang einer maßgebenden Entscheidungsmethode erhalten hat und beim Ankauf und Verkauf allgemein angewendet wird.

Die dritte Klasse von Methoden, bei der der austreibbare Schwefel bestimmt wird, fällt mit den bei Gasschwefel (S. 271) beschriebenen Verfahren zusammen; sie wird bei Schwefelkies in der Regel nicht angewendet.

Zur Vorbereitung jeder Art von Aufschließung dient feinstes Pulverisieren im Stahl- und darauf im Achatmörser (nicht in Porzellanmörsern, welche dabei ganz merkliche Mengen von Substanz an das Muster abgeben) und Beuteln des gesamten Musters, ohne Rückstand abzuscheiden, durch feinste Müllergaze.

---

[1]) Vgl. Lunges Sodaindustrie 3. Aufl., I., 27.

[2]) Lunge, Zsch. anal. Chem. 1881, **19**, 419; Zsch. angew. Chem. 1889, 473.

Das von mir ausgearbeitete Verfahren der Schwefelkiesanalyse durch nasse Aufschließung ist folgendes.

Man behandelt etwa 0,5 g des Kieses mit ca. 10 ccm einer Mischung von 3 Volum Salpetersäure von 1,4 spezifischem Gewicht und 1 Volum rauchender Salzsäure (beide auf völlige Abwesenheit von Schwefelsäure zu prüfen), unter Vermeidung alles Spritzens und mit gelegentlicher Erwärmung (vgl. S. 26). In seltenen Ausnahmefällen wird etwas freier Schwefel ausgeschieden, den man durch vorsichtigen Zusatz einer Messerspitze von chlorsaurem Kali zur Oxydation bringen kann. Man verdampft im Wasserbad zur Trocknis, wiederholt dies nach Zusatz von 5 ccm Salzsäure (wobei keine salpetrigen Dämpfe mehr entweichen sollen), setzt ca. 1 ccm konzentrierte Salzsäure und 100 ccm heißes Wasser zu, filtriert durch ein kleines Filter und wäscht heiß aus. Den unlöslichen Rückstand kann man trocknen, glühen und wägen; er kann neben Kieselsäure und Silikaten auch die Sulfate von Baryum, Blei, möglicherweise auch Calcium enthalten, deren Schwefelsäure, weil völlig unnütz, absichtlich vernachlässigt wird. (Wenn man den Rückstand nicht bestimmen will, so kann man dessen Filtration unterlassen und nach dem Aufschließen und der Entfernung der Salpetersäure gleich zur Fällung mit Ammoniak schreiten.)

Das Filtrat mit den Waschwässern wird zur Entfernung des Eisens mit Ammoniak in nicht zu großem Überschuß versetzt und die Flüssigkeit 10—15 Minuten auf 60—70° erwärmt, aber nicht zum Kochen erhitzt; sie muß noch immer stark nach NH_3 riechen (andernfalls enthält der Niederschlag etwas basisches Ferrisulfat[1]). Das Eisenhydroxyd wird nun abfiltriert und ausgewaschen. Man kann dies in kurzer Zeit ($^1/_2$ bis 1 Stunde) beendigen, wenn man folgende Vorsichtsmaßregeln anwendet: 1. Heißes Filtrieren und Auswaschen auf dem Filter mit heißem Wasser, unter Vermeidung von Kanälen im Niederschlage, in der Weise, daß der ganze Niederschlag jedesmal mittels der Spritzflasche gründlich aufgerührt wird. 2. Anwendung eines hinreichend dichten, aber schnell filtrierenden Papieres. 3. Anwendung von genau richtig konstruierten Trichtern im Winkel von 60°, deren Rohr von der Flüssigkeit vollkommen erfüllt wird.

Man wäscht aus, bis ca. 1 ccm des Waschwassers bei Zusatz von Chlorbaryum auch nach einigen Minuten nicht getrübt wird. In irgend zweifelhaften Fällen ist es rätlich, sich später von der völligen Abwesen-

[1]) Nach Treadwell (Quant. Anal. 2. Aufl. S. 245) ist das Auftreten von basischem Ferrisulfat und daher ein Rückhalt an Schwefelsäure beim Auswaschen überhaupt gar nicht zu befürchten, wenn man die Lösung (wie stets von mir vorgeschrieben) kalt mit Ammoniak übersättigt und dann unter beständigem Umrühren bis beinahe zum Sieden erhitzt.

heit basischer Sulfate zu überzeugen, indem man den Eisenhydroxydniederschlag trocknet, mit etwas reiner Soda schmilzt und die wässerige Lösung der Schmelze auf Schwefelsäure prüft[1]). Filtrat und Waschwasser zusammen sollten das Volum von 300 ccm nicht übersteigen und sind andernfalls durch Abdampfen zu konzentrieren. Man säuert mit reiner Salzsäure eben an, mit Vermeidung jedes größeren Überschusses, erhitzt zum vollen Kochen, entfernt die Lampe und gießt tropfenweise unter Umrühren eine vorher ebenfalls zum Kochen erhitzte Lösung von Chlorbaryum zu. Bei einer 10 proz. $BaCl_2$-Lösung wird man auf $^1/_2$ g Pyrit mit 20 ccm stets mehr als ausreichen, die man in einem mit Marke versehenen Reagierzylinder abmißt und gleich darin erhitzt. Ein größerer Überschuß von $BaCl_2$ muß vermieden werden, weil sonst die Resultate zu hoch ausfallen. Nach dem Fällen läßt man etwa 40 Minuten stehen, worauf die Flüssigkeit sich völlig geklärt haben soll und sofort wie folgt behandelt werden kann, ohne daß man, wie früher vorgeschrieben, erst einige Stunden zu warten braucht. Das Klare wird möglichst gut durch ein Filter dekantiert und 100 ccm siedendes Wasser auf den Niederschlag gegossen und umgerührt, worauf schon nach 2—3 Minuten die Flüssigkeit sich wieder abgeklärt hat und dekantiert werden kann. Man wiederholt das Übergießen mit siedendem Wasser und Dekantieren 3 bis 4 mal, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagiert, spritzt den Niederschlag auf das Filter, trocknet und glüht ihn. Er soll völlig weiß sein und nicht zusammenbacken. Man verbrennt entweder das vom Niederschlag getrennte Filter in der Platinspirale, oder Niederschlag mit Filter zusammen feucht im Platintiegel. Im letzteren Falle muß man das entstandene BaS durch mäßiges Glühen im schief liegenden Tiegel in $BaSO_4$ umwandeln. 1 Teil desselben ist = 0,1373 Teil Schwefel.

Bei einiger Übung wird das Gesamtvolum der Flüssigkeit bis zur Fällung mit Chlorbaryum nicht 300 ccm übersteigen, so daß Eindampfen

[1]) Hunderte von Kontrollproben der im Texte beschriebenen Art haben mir gezeigt, daß selbst Anfänger nach den oben gegebenen Anweisungen fast immer schwefelsäurefreies Eisenhydroxyd erhalten, und bei Geübteren ist dies stets der Fall. Küster und Thiel (Zsch. anorg. Ch. **19**, 97, ferner **22**, 424), die irrigerweise annehmen, daß man das Eisenhydroxyd nicht vollständig durch Auswaschen von Schwefelsäure befreien könne, schlagen statt dessen vor, die Fällung mit Chlorbaryum ohne Abfiltrieren des Eisenhydroxyds vorzunehmen und das letztere nachträglich durch mehrstündige Digestion mit Salzsäure aufzulösen; oder aber durch Zusatz größerer Mengen von Ammoniumoxalat die Fällung des Eisens überhaupt zu verhindern. Beide Methoden erfordern viel mehr Zeit als die im Text beschriebene, ohne irgend einen Gewinn an Genauigkeit (Vgl. Lunge, Zsch. anorg. Chem. **19**, 454, und Herting, Zsch. f. angew. Chem. 1899, 274, auch Chem.-Ztg. 1899, No. 75).

vor der Fällung nicht erforderlich ist. Muß man dies doch ausführen, so geschehe es im Wasserbad oder sonst wie in der Art, daß die schwefelhaltigen Flammengase die Flüssigkeit nicht verunreinigen können, z. B. auf einer Asbest- oder Aluminiumplatte.

Andere Methoden zur Entfernung des Eisens beschreiben Heidenreich (Zsch. anorg. Ch. **20**, 233) und Herting & Lehnhardt (Chem.-Ztg. 1899 No. 75).

Die Ausfällung des Eisens geschieht, weil dieses sonst eine Baryumeisensulfatverbindung in den Barytniederschlag bringt, die beim Glühen einen Teil der Schwefelsäure abgibt[1]). Der hierdurch entstehende Fehler kann nach Erfahrungen des Verfassers bei der wirklichen Pyritanalyse (anders als bei Versuchen von Thiel, der bis 7 % des Schwefels verloren hat) höchstens ½ Proz. betragen, wird aber durch Ausfällung des Eisens nach S. 274 beseitigt.

Wie schädlich ein größerer Überschuß von Baryumchlorid ist, von dem immer etwas durch Adsorption mit in den Niederschlag von Baryumsulfat übergeht, war schon früher bekannt und von mir hervorgehoben worden. Richards und Parker (Zsch. anorg. Chem. **8**, 413) haben diesen Gegenstand näher untersucht; die von ihnen angegebene, höchst umständliche Reinigungsmethode verfehlt aber ihren Zweck, wenn man nicht gleichzeitig die Löslichkeit des Baryumsulfats in der Fällungsflüssigkeit in Betracht zieht. R. gibt an, daß unter gewöhnlichen Umständen diese beiden Fehlerquellen einander gerade kompensieren; es ist daher ein der Wahrheit am nächsten kommendes Resultat zu erwarten, wenn man sich genau an meine oben gegebene Vorschrift hält.

Weniger empfehlenswert als die oben beschriebene Art der Aufschließung von Schwefelkies, weil dabei leicht Schwefelabscheidung eintritt, ist die Anwendung von rauchender Salpetersäure oder von Salzsäure und chlorsaurem Kali (Noaillon, Zsch. angew. Chem. 1897, 351, empfiehlt chlorsaures Natron) oder von mit Brom gesättigter Salzsäure.

Von den trockenen Aufschließungsmethoden ist vielleicht die genaueste, aber etwas langwierige, diejenige von Fresenius (Zsch. anal. Chem. 1877, 335). Man schmilzt 0,5 g Kies mit 10 g eines Gemisches von 2 T. Soda und 1 T. Kaliumnitrat, laugt die Schmelze mit Wasser aus, fällt aus der Lösung das Blei durch längeres Einleiten von Kohlensäure, filtriert, kocht den Rückstand mit Sodalösung, filtriert, wäscht heiß aus, säuert die vereinigten Lösungen mit Salzsäure an, dampft zur

[1]) Vgl. Jannasch und Richards, Journ. prakt. Chem. [2], **39**, 321. Berichtigung derselben infolge meiner Reklamation, ebend. **40**, 236. Ferner Lunge, Zsch. angew. Chem. 1889, 473.

Entfernung der Salpetersäure mehrmals mit Salzsäure ein, nimmt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf, fällt mit Chlorbaryum und reinigt schließlich das geglühte Baryumsulfat durch Auskochen mit Salzsäure. (Dieses sehr umständliche Verfahren ist in dem Freseniusschen Laboratorium selbst mit dem meinigen vertauscht worden.)

Die anderen trockenen Verfahren dienen meist nur zur Bestimmung des Schwefels in Abbränden (S. 294) oder zu vorläufigen Proben von Schwefelkies oder auch zur Analyse von eigentlichen Kupferkiesen, für die die nasse Methode weniger gut ist, während die letztere für die nur ca. 4 Proz. Kupfer haltenden spanischen Kiese immer noch die beste ist. In Freiberg schmilzt man 1 g Kiespulver mit 2 g Soda und 2 g Salpeter im rotglühenden Muffeloffen, löst in heißem Wasser, filtriert in überschüssige Salzsäure hinein und titriert mit Chlorbaryumlösung nach Wildensteins Methode (s. u.). Nach M. Liebig (Posts chem. techn. Analyse 2. Aufl., I, 677) kann ein Titrierjunge in 6—8 Stunden 20—24 solcher Proben anstellen. Böckmann bringt 0,5 g des Kieses mit 25 g einer Mischung von 6 T. Natriumkarbonat und 1 T. Kaliumchlorat unter allmählicher Erhitzung bis zum Schmelzen, bis keine Sauerstoffentwickelung mehr auftritt, laugt aus und fällt mit Chlorbaryum (vgl. S. 295). Nach Treadwell ist diese Methode der von Fresenius gleichwertig. Sie wird wohl immer nur für den Schwefelgehalt der Abbrände benutzt (vgl. bei diesen).

Die beste trockene Aufschließungsmethode scheint diejenige mit Natriumsuperoxyd zu sein, die z. B. von Hempel, Höhnel und Glaser (Chem.-Ztg. 1894, 1448) empfohlen wird. List (Zsch. angew. Chem. 1903, 414) empfiehlt folgende Vereinfachung einer von Fournier angegebenen Arbeitsweise. Man mischt 0,5 g feinst gepulverten Kies (oder Abbrand) innig mit 5—6 g gepulvertem Natriumsuperoxyd in einem schmiedeeisernen Tiegel, den man bedeckt und mit der Bunsenflamme leicht erhitzt. Bald beginnt die Reaktion, die in einer Minute beendigt ist. Sowie die Masse geschmolzen ist, entfernt man die Flamme, taucht den Tiegel in 150—200 ccm erwärmtes Wasser, worauf sich die Schmelze sofort löst, spült den Tiegel ab, neutralisiert annähernd mit 10 ccm konz. Salzsäure, filtriert von dem unlöslich gebliebenen Eisenhydroxyd ab, wäscht dieses nach der von mir gegebenen Vorschrift (S. 274) aus und fällt das Baryumsulfat ebenso wie dort. Bei Abwesenheit der Sulfate von Blei oder alkalischen Erden stimmt nach List das Resultat mit meiner nassen Methode. Der billige Eisentiegel hält über 50 Schmelzen aus.

Clark (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, S. 329 u. 724) erhitzt mit Natriumbikarbonat und Magnesia und bestimmt die entstehende Schwefelsäure durch Gewichtsanalyse. Fahlberg und Iles (Berl. Ber. **11**, 1187) schmelzen im Silbertiegel mit großem Überschuß von Kalihydrat.

Von den Methoden, welche die Bestimmung des nutzbaren Schwefels bezwecken, d. h. dessen, der beim Rösten in SO_2 umgesetzt wird, ist diejenige von Zulkowsky schon bei Gasschwefel beschrieben worden (S. 271). Schon früher waren ähnliche Methoden vorgeschlagen worden von Mixter (Amer. Chem. Journ. **2**, 396), Brügelmann (Zsch. anal. Ch. **12**, 32), Sauer (**15**, 175); später von Jannasch (Journ. prakt. Chem. [2], **40**, 239 und **41**, 566). Diese Methoden werden für Schwefelkies nicht in der Praxis angewendet, haben aber ihren Nutzen für gemischte Kiese u. dgl.

Eine andere Klasse von Methoden beruht auf der Reduktion des FeS_2 zu FeS, welches dann durch Salzsäure zersetzt wird, wobei man den entweichenden Schwefelwasserstoff in Jodlösung leitet und durch Rücktitrierung derselben bestimmt. Solche Methoden werden beschrieben von Gräger (Dinglers Journ. **248**, 53), Treadwell (Berl. Ber. **24**, 1937; **25**, 2377); Eliasberg (Zsch. anal. Ch. 1889, 240).

Auch diese Methoden haben sich kaum in die Fabrikpraxis eingeführt.

Die Bestimmung der in allen diesen Fällen gebildeten Schwefelsäure erfolgt für alle genaueren Zwecke durch Fällung mit Chlorbaryum auf gewichtsanalytischem Wege (S. 275).

Nur Silberberger (Berl. Ber. 1903, 2755) will die Gewichtsanalyse durch Chlorbaryum abschaffen. Er fällt die Schwefelsäure durch Strontiumchlorid in alkoholischer Lösung, wodurch chlor- und eisenfreie Niederschläge erhalten werden sollen, weshalb er die Methode namentlich für Pyritanalysen empfiehlt, an Stelle der sonst üblichen, auch der meinigen. Dies wird wohl kaum ohne Nachuntersuchung seiner Methode von seiten anderer Chemiker Erfolg haben. Die in meinem Laboratorium damit gemachten Erfahrungen sind keineswegs günstige.

Es sind viele Methoden vorgeschlagen worden, um die Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure durch Einführung der Maßanalyse zu beschleunigen, aber die letztere erreicht (trotz der gegenteiligen Behauptung von Teschemacher und Smith, Chem. News **24**, 61 u. 66; vgl. auch ebend. S. 140) durchaus nicht die Genauigkeit der Gewichtsanalyse[1]), und auch die Zeitersparnis ist, wenn nicht viele Bestimmungen nebeneinander vorgenommen werden müssen, keine erhebliche. Es seien hier die wichtigeren maßanalytischen Methoden für Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure im Zusammenhange aufgeführt, obgleich sie gerade bei der Schwefelkiesanalyse am wenigsten am Platze sind.

[1]) Die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure als Baryumsulfat ist allerdings keineswegs eine der genauesten analytischen Operationen und kann trotz aller Kautelen Fehler bis zu $^1/_{200}$ des Betrages ergeben, also das Vielfache wie z. B. bei der Chlorbestimmung als AgCl.

Wildenstein (Zsch. anal. Chem. **1**, 432) titriert mit Normalchlorbaryum und ermittelt den Endpunkt durch Prüfung einer kleinen abfiltrierten Probe wie folgt. Man bringt die Flüssigkeit in eine umgekehrte Glocke *A* (Fig. 103), durch deren Hals eine gebogene Röhre *b* hindurchgeht, die unten in einen Quetschhahn *z*, oben in einen abwärtsgebogenen Trichter *f* endigt, der mit zwei Scheibchen Filtrierpapier und darüber gebundener Leinengaze verschlossen ist. Die (angesäuerte) Flüssigkeit muß bis darüber reichen. Man läßt Chlorbaryumlösung zulaufen, schüttelt um und entnimmt nach jedem Zusatze eine filtrierte Probe, indem man durch *f* einige ccm ablaufen läßt, nach *A* zurückgießt, dann eine weitere Probe abzieht, mit einem Tropfen $BaCl_2$-Lösung versetzt und, wenn diese einen Niederschlag hervorruft, die Probe nach *A* zurückgießt, mehr $BaCl_2$ zugibt und wieder probiert. Hat man die Reaktion überstürzt, so hilft man sich durch Zusatz einiger ccm Normalschwefelsäure und Weitertitrieren, unter Abzug des bekannten Zusatzes vom Endergebnisse.

Fig. 103.

Wilsing (Chem. Ind. 1886, 25) setzt zu der mittels Phenolphtalein genau neutralisierten Lösung eines Sulfates, die in einer Porzellanschale kocht, eine 4proz. $BaCl_2$-Lösung von bekanntem Gehalt, sowie etwas Phenolphtalein und titriert mit 2proz. Sodalösung auf rot. Die verbrauchte Soda ist das Maß für den verbrauchten Überschuß an Chlorbaryum.

Über die ähnliche Methode von Carl Mohr u. a. vgl. Mohr-Classen 7. Aufl., S. 150 u. 151. Eine verbesserte Methode der Art beschrieb Knöfler, ebend. S. 154 (Liebigs Ann. **230**, 360).

Andrews (Chem.-Ztg. Rep. 1889, 39) fällt in einer kochenden Lösung die Sulfate der Schwefelsäure durch einen Überschuß einer salzsauren Lösung von Baryumchromat; den Überschuß des Fällungsmittels nimmt man im Kochen durch Zusatz von Ammoniak oder Kreide fort, filtriert, wäscht heiß aus, kühlt das Filtrat (welches das dem angewendeten Sulfat entsprechende Alkalichromat enthält) ab, setzt konzentrierte Salzsäure hinzu, dann Jodkalium und titriert das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat. Nach Reuter (Chem.-Ztg. 1898, 357) soll man nur 5 ccm konzentrierte Salzsäure zusetzen, nach Zusatz des KJ 5 Minuten waschen, das Becherglas inzwischen bedeckt halten und einen Kohlensäurestrom über die Oberfläche der Flüssigkeit leiten. (Die dort angegebenen Beleganalysen zeigen keinen sehr hohen Grad von Genauigkeit.)

Marboutin und Moulinié (Ch. Cbl. 1898, I, 218) beschreiben ein ähnliches Verfahren, das genau äquivalente Lösungen von $BaCl_2$ und

$K_2 Cr O_4$ erfordert. Man fällt die Schwefelsäure in saurer Lösung durch überschüssiges Chlorbaryum, schlägt das nicht verbundene $Ba Cl_2$ durch überschüssige Lösung von Kaliumchromat nieder und mißt den Überschuß des letzteren durch Arsen- und Jodlösung. Fast genau dasselbe empfiehlt Telle (ebend. S. 793). Er verwendet 1. eine Lösung, welche 12,07 g $Ba Cl_2$, $2 H_2 O$ im Liter enthält (= 4 g SO_3), 2. eine dieser äquivalente Lösung von 7,3635 g $K_2 Cr_2 O_7$ im Liter, 3. eine Lösung von 38 g Natriumthiosulfat im Liter, 4. eine 10 proz. Jodkaliumlösung. Man versetzt 10 ccm der Lösung No. 2 mit 5 ccm der Lösung No. 4, destilliertem Wasser und überschüssiger Salzsäure und titriert das freigemachte Jod mit der Lösung No. 3 zurück, wodurch man den der Chromlösung entsprechenden Titer der Thiosulfatlösung erhält. 1 Mol. $K_2 Cr_2 O_7$ (294,54) setzt 6 Mol. Jod in Freiheit und entspricht daher $6 \times 248{,}3$ Thiosulfat oder $2 \times 244{,}37$ $Ba Cl_2$, $2 H_2 O$ (nach der Reaktion $2 Ba Cl_2 + K_2 Cr_2 O_7 + 2 NH_3 + H_2 O = 2 Ba Cr O_4 + 2 K Cl + 2 NH_4 Cl$).

Grossmann (Chem. News **41**, 114; Berl. Ber. **18**, 824) setzt die neutrale Lösung der Sulfate mit Barythydrat um, filtriert die Hälfte ab, fällt den Überschuß von Baryt mit Kohlensäure aus, kocht auf, läßt erkalten, verdünnt auf 500 ccm, entnimmt die Hälfte der klaren Flüssigkeit und titriert mit Normalsäure aus. Bei Anwendung von $^1/_2$ Äq. $Na_2 SO_4 = 3{,}554$ g entspricht die Anzahl der verbrauchten ccm $^1/_1$ N.-Salzsäure $\times$ 8 dem Gehalt an $Na_2 SO_4$ in Prozent; doch muß man davon zur Korrektur für das Volum des Barytniederschlages 0,4 Proz. abziehen. Schließlich bleibt aber noch ein konstanter Verlust von 1,3 Proz., dessen Ursache nicht aufgefunden werden konnte, und den man ebenfalls in Rechnung ziehen muß (was die Verwendung dieses Verfahrens für irgend genauere Zwecke ausschließt).

Nikaido (J. Amer. Chem. Soc. 1902, S. 774) fällt das Sulfat in alkoholischer Lösung mit $^1/_{10}$ N.-Bleinitrat unter Anwendung von Jodkalium als Indikator. Die Methode ist nur in bestimmten Fällen anwendbar.

Riegler (Zsch. anal. Ch. **41**, 17) fällt das Sulfat mit einer bekannten Menge Chlorbaryum, behandelt mit Jodsäurelösung, filtriert das Baryumjodat ab und bestimmt zur Ermittelung des Baryums im Azotometer den damit durch Zusatz von Hydrazinsulfat entwickelten Stickstoff.

Neuerdings interessieren die auf die Anwendung des Benzidins, das von Vaubel (Zsch. anal. Ch. **35**, 821) dafür zuerst in Aussicht genommen wurde, gegründeten Methoden. Wolf A. Müller (Berl. Ber. 1902, 1587) hat gefunden, daß man gebundene Schwefelsäure durch in ziemlich großem Überschusse zugesetztes Benzidinchlorhydrat quantitativ ausfällen kann, dessen Überschuß man dann direkt mit Alkalien zurücktitrieren kann, weil das Benzidin eine sehr schwache Basis, also das

salzsaure Salz sehr stark hydrolytisch dissoziiert ist und das HCl darin durch Phenolphtalein wie freies HCl angezeigt wird. Die Umsetzung entspricht der Gleichung:

$$R_2SO_4 + C_{12}H_{12}N_2 . 2HCl = 2RCl + C_{12}H_{12}N_2 . H_2SO_4.$$

Man verwendet eine Lösung von ca. 30 g Benzidinchlorhydrat im Liter, deren Titer gegen Barytwasser oder Natronlauge[1]) mit Normalsäure und Phenolphtalein festgestellt worden ist. Die Umsetzung geschieht in einem 250 ccm-Kolben in der Wärme, da das ausgeschiedene Sulfat in der Kälte etwas Chlorhydrat mitreißt. Man erwärmt auf dem Wasserbade, hält einige Minuten heiß, wobei man bei Gegenwart flüchtiger Säuren den Kolben verschließt, kühlt schnell ab, füllt bis zur Marke auf, filtriert durch ein trockenes Filter und bestimmt in einem aliquoten Teile des Filtrats das überschüssige Chlorhydrat durch Titrieren mit Alkalilauge und Phenolphtalein. Vgl. auch W. J. Müller und K. Dürkes (Zsch. anal. Ch. **42**, 477) und W. J. Müller (Zsch. angew. Ch. 1903, 1017).

Raschig (Zsch. angew. Ch. 1903, 617 u. 818) hat diese Methode in folgender Weise abgeändert. Man verreibt 40 g Benzidin mit 40 ccm Wasser, wäscht mit ca. $^3/_4$ l Wasser in einen Literkolben, setzt 50 ccm konz. Salzsäure zu, füllt bis zur Marke mit Wasser auf, schüttelt um, worauf sich nach kurzem alles oder fast alles zu einer braunen Flüssigkeit löst, filtriert nötigenfalls und verdünnt auf das Zwanzigfache. Von diesem Reagens verwendet man 150 ccm zur Fällung von 0,1 g H_2SO_4. Man läßt die Lösung des zu untersuchenden Sulfats unter Umschwenken in die Benzidinlösung einfließen und bringt das Ganze nach der in kurzem eingetretenen Abscheidung des Benzidinsulfats auf ein Saugfilter, bestehend aus einem 200 ccm-Trichter mit Wittscher Filterplatte von 40 mm oberem Durchmesser, auf die man zwei feuchte Filter von 46 mm Durchmesser legt, deren vorstehende Ränder man nach dem Ansaugen mit einem scharfkantigen Glasstabe zu einem Wulst zusammendrückt, worauf sie vollständig dicht halten. Man spült den im Fällungsgefäß haftenden Niederschlag mit einem Teile des klaren Filtrats nach und wäscht in dem Augenblicke, wo der letzte Tropfen Mutterlauge im Saugfilter verschwindet, mit 5—10 ccm Wasser (nicht mehr!) nach, was man noch einmal wiederholt. Bei diesem Verfahren, also Auswaschen mit dem Minimum von Wasser, fällt der von W. A. Müller a. a. O. S. 653 wegen der Löslichkeit des Benzidinsulfats im Waschwasser erhobene Vorwurf vollständig weg. Man nimmt dann den Trichter aus der Filtrierflasche, legt ein 50—60 cm weites Uhrglas hinein, stülpt ihn um, stößt mit einem Glasstabe die Filtrierplatte mit dem Niederschlag in

[1]) Man vermeide letztere in diesem Falle; vgl. S. 113. G. L.

das Uhrglas, nimmt die Platte fort, wirft das Filter in einen Erlenmeyerkolben von 125 ccm Inhalt mit 30 mm weiter Mündung, spült Uhrglas und Trichter mit nicht über 25 ccm Wasser nach, setzt einen Gummistopfen auf und schüttelt kräftig, bis ein gleichmäßiger Brei von Papierfasern und Niederschlag ohne alle Bröckchen von Benzidinsulfat entsteht. Man erwärmt nun auf 50°, setzt Phenolphtalein zu und titriert mit $^1/_{10}$.N.-Natronlauge aus, wobei man schließlich zum Kochen erhitzen muß, um den Einfluß der in den Flüssigkeiten enthaltenen Kohlensäure auf den Indikator aufzuheben. Ein etwaiger Überschuß von Natronlauge kann mit Normalsäure zurücktitriert werden. Auf diesem Wege kann man die Schwefelsäure im freien Zustande, oder in Kupfer- oder Ferrosalzen bestimmen, jedoch nicht in Ferrisalzen; bei diesen muß man also das Eisen nach S. 274 ausfällen. Auch in manchen anderen Fällen, z. B. bei Anwendung von manchen organischen Substanzen, versagt die Methode.

Übrigens könne man auch bei Gegenwart von Eisen, wenn nicht mehr als 1 Atm. S auf 1 Atm. Fe vorhanden ist, die Benzidinmethode anwenden, wenn man (was zuerst von M. Schlötter vorgeschlagen wurde) das Ferrisalz durch Hydrazin zu Ferrosalz reduziert, wozu Raschig eine verdünnte Lösung von salzsaurem Hydrazin benutzt; man kocht 5 Minuten lang mit nicht mehr als 4 und nicht weniger als 3 Gewichtsteilen Hydrazinchlorhydrat auf 2 Gewichtsteile Eisen. Für Pyrite ist die Methode noch nicht ausprobiert.

3. Arsen. Die Bestimmung desselben im Schwefelkies ist etwas umständlich und wird deshalb nicht so häufig in Fabriken ausgeführt, als ihre Wichtigkeit es verdiente. Das Arsen geht nicht nur in die Schwefelsäure, sondern z. B. auch in die Salzsäure über und kann hier und in vielen anderen Fällen großen Schaden tun. Die zu seiner Bestimmung angewendeten Methoden geben leider recht voneinander abweichende Resultate.

Die Methode des „Taschenbuches für Sodafabrikation“ ist die von Reich, modifiziert von Mc Cay (Chem. News **48**, 7; Amer. Chem. Journ. **8**, No. 2; **9**, No. 3; **10**, No. 6). Man schließt 0,5 g Schwefelkies mit konzentrierter Salpetersäure in einem Porzellantiegel auf, dampft die freie Säure ab, aber nicht bis zur Trockne, setzt 4 g Soda zu, trocknet auf dem Sandbade vollkommen ein, setzt 4 g Salpeter zu und erhitzt, bis die Masse 10 Minuten lang in ruhigem Schmelzen gewesen ist. Man laugt die Schmelze mit heißem Wasser aus, säuert die filtrierte Lösung mit wenig Salpetersäure an, erhitzt längere Zeit zur Austreibung aller CO_2, setzt Silbernitrat zu und neutralisiert sorgfältig mit verdünntem Ammoniak. Der Niederschlag, welcher alles Arsen als Ag_3AsO_4 enthält, wird in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und entweder das Silber

nach Volhard durch Titrieren mit Rhodanammonium bestimmt oder aber die Lösung in einer Platinschale abgedampft, der Rückstand getrocknet und gewogen. 1 T. Ag_3AsO_4 = 0,1621 As. Will man das As als As_2S_5 niederschlagen, so soll man die Lösung in einem Kolben mit HCl ansäuern, mit luftfreiem Wasser fast auffüllen, H_2S bis zur Sättigung einleiten, den Stopfen aufsetzen und festbinden und den Kolben in einem Wasserbade eine Stunde lang erhitzen, worauf As_2S_5 ohne freien Schwefel entstanden ist.

Andere Methoden geben hiervon ziemlich stark abweichende Resultate.

Blattner und Brasseur (Bull. de la soc. chim. du Nord de la France 1897, p. 13) zitieren einen Fall, in dem verschiedene Chemiker zwischen 0,19—0,57, bei einem anderen Falle zwischen 0,05 und 0,39 Proz. As fanden, und es ließen sich aus der Literatur noch größere Abweichungen nachweisen. Sie empfehlen folgende Methoden:

1. Nasse Aufschließung. Hierbei kann man bis 10 g Kies anwenden, den man mit einem Königswasser aus 125 ccm Salpetersäure von 40° B., 250 ccm Salzsäure von 20—22° B. und 100 ccm Wasser unter allmählichem Zusatz in einem Literkolben behandelt, unter gelinder Erwärmung. Man treibt die Salpetersäure größtenteils durch Salzsäure aus; da alles Arsen als Arsensäure vorhanden ist, so verliert man kein $AsCl_3$ (?). Man setzt 100 ccm Wasser zu, läßt abkühlen, filtriert, setzt Ammoniak zu, bis ein wenig Eisenhydroxyd ausfällt, leitet in der Kälte Schwefligsäuregas bis zur völligen Reduktion zu Eisenoxydulverbindungen ein, vertreibt die überschüssige SO_2 durch Erwärmen, läßt auf 60—70° abkühlen, schlägt das Arsen durch 6—7 stündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff nieder, läßt 12 Stunden stehen, filtriert, wäscht mit HCl- und H_2S-haltigem Wasser, bis kein Eisen mehr vorhanden ist, alsdann mit reinem Wasser, löst den Niederschlag nach Durchstoßen des Filters in Ammoniumkarbonat, filtriert diese Lösung, erwärmt sie nach starkem Ansäuern mit Salzsäure auf 50—70°, schlägt das As_2S_3 durch einstündiges Einleiten von H_2S nieder und bestimmt darin das Arsen entweder als arsensaure Ammoniak-Magnesia oder als Silberarseniat. Für den ersteren Zweck löst man den Niederschlag in starker Ammoniakflüssigkeit, verdampft im Wasserbad zur Trockne, nimmt mit 10 ccm Salpetersäure auf, dampft ein wenig ein, macht ammoniakalisch, setzt ein wenig Alkohol, dann die Magnesiamischung zu, läßt 12 Stunden stehen, filtriert den Niederschlag auf einem aschenfreien Filter, wäscht mit einer Lösung von 1 Salmiakgeist und 1 Alkohol in 3 Wasser, trocknet und glüht den Niederschlag, getrennt vom Filter, das man besonders unter Zusatz von ein wenig Ammoniumnitrat verbrennt. 100 T. der $As_2Mg_2O_7$ entspricht 48,28 T. As.

2. Trockene Aufschließung. Man mischt 2 g Kies mit 10 bis 12 g eines Gemisches von $^1/_2$ Salpeter und $^1/_2$ Soda in einem 30 ccm haltenden Platintiegel, bedeckt nach Durchmischen mittels eines Platindrahtes mit 2 g der Salzmischung, deckt den Tiegel zu und erhitzt ihn durch eine 3 cm hohe Bunsenflamme. Nach beendigter Reaktion läßt man abkühlen, schüttet den Tiegelinhalt in 70 ccm kochendes Wasser, läßt ihn vollständig zergehen, filtriert und wäscht mit kochendem Wasser aus. Alles Arsen ist nun im Filtrat als Arseniat. Man säuert mit Salpetersäure an, bringt zum Kochen, läßt abkühlen, neutralisiert genau mit NH_3, setzt einen Tropfen Salpetersäure zu und neutralisiert wieder, bis ein Tropfen auf rotem Lackmuspapier erst nach einigen Sekunden Bläuung hervorbringt. Nun setzt man tropfenweis Silbernitratlösung zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht, bringt das Ag_3AsO_4 auf ein Filter, wäscht mit kaltem Wasser aus, bis das Filtrat durch Salzsäure nicht mehr getrübt wird, löst das arsensaure Silber auf dem Filter in sehr verdünnter Salpetersäure auf, setzt als Indikator 5 ccm einer schwefelsauer-salpetersauren Eisenlösung zu und titriert mit $^1/_{10}$ normaler Rhodanammoniumlösung bis zum Eintritt der Rosafärbung. Jedes ccm der Lösung zeigt 0,0025 g Arsen an. Diese Methode ist sehr schnell auszuführen und gibt sehr gute, mit der ersten übereinstimmende Resultate, auch übereinstimmend mit derjenigen von Clark, bei der man mit einem Gemisch von Magnesia und Ätznatron aufschließt. (Wir würden die zweite Methode von Blattner und Brasseur der ersten schon darum vorziehen, weil bei dieser doch eine Verflüchtigung von $AsCl_3$ vorkommen kann.)

List (Zsch. angew. Chem. 1903, 415) erhitzt 2 g Kies mit 10 g Natriumsuperoxyd in einem Tiegel, wie S. 277 beschrieben, wobei alles Arsen in Arsensäure übergeht, und verfährt dann weiter wie Blattner und Brasseur.

Schließlich seien hier noch zwei Verfahren von Clark (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, 352) mitgeteilt.

1. Fällungsverfahren. Eine gewogene Menge der gepulverten Probe (ca. 3 g) wird in einem Platintiegel mit dem vierfachen Gewicht eines Gemenges von kalzinierter Magnesia und reinem Ätznatron (erhalten durch Zusammenreiben gleicher Mengen frisch kalzinierter Magnesia und Ätznatron in einem Porzellanmörser) gemischt und der offene Tiegel ca. 10 Minuten über einer mäßigen Bunsenflamme erhitzt, wobei die Masse etwas schwindet, aber nicht schmilzt. Man laugt mit heißem Wasser aus, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, wobei reichlich H_2S entweicht, und kocht die nun fast farblose Lösung einige Minuten, wobei sich das Arsen als Sulfid ausscheidet. Nachdem man behufs Vollendung der Fällung noch mit H_2S gesättigt hat, filtriert man, wäscht,

löst das Arsensulfid in Ammoniak, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in wenig starker Salpetersäure und bestimmt das Arsen als Ammoniummagnesiumarseniat, oder fällt es als Silberarseniat und berechnet es aus dem Silber, das volumetrisch nach Volhard oder durch Kupellation nach Richter bestimmt wird.

Das Verfahren gibt sehr genaue Resultate und gestattet die Bestimmung des Arsens, wenn dieses auch nur in sehr minimaler Menge zugegen ist.

2. Destillationsverfahren. Etwa 1,7 g des feingepulverten Pyrits werden in einem offenen Platintiegel mit dem 6 fachen Gewicht des Magnesianatrongemisches über einer mäßigen Bunsenflamme eine Stunde lang erhitzt, worauf die Oxydation beendet ist. Sodann wird der Tiegelinhalt, der nicht geschmolzen ist, in einer Flasche mit Wasser angefeuchtet und in ca. 70 ccm starker Salzsäure gelöst, wobei man schließlich erwärmt, bis keine Einwirkung mehr erfolgt. Die Flasche, welche mit einer in die Flüssigkeit eintauchenden Trichterröhre versehen ist, wird mit einer kleinen gläsernen Kühlschlange verbunden, an deren Ende eine gerade Chlorcalciumröhre befestigt ist, und dann durch die Trichterröhre ein beträchtlicher Überschuß des in starker Salzsäure gelösten Reduktionsmittels eingeführt. Zur Reduktion benutzt man Cuprochlorid, weil es mit Natriumchlorid ein leicht lösliches Doppelsalz gibt und wenigstens ebensogut reduziert wie die Ferrosalze. Ein durch Lösen von Kupfer in Ferrichlorid erhaltenes Gemenge von Cupro- und Ferrochlorid bildet gleichfalls ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel. Der Flascheninhalt wird nun langsam eine Stunde lang in Wasser hineindestilliert, worauf man frische starke Salzsäure (ca. 30 g) zufügt und wieder $^1/_2$ Stunde lang destilliert. Alles Arsen ist sodann in der Vorlage, indes ist anzuraten, nochmals etwas Salzsäure zuzugeben, die Vorlage zu wechseln und das Destillat zu prüfen. Das Arsen wird als Sulfid gefällt und auf einem gewogenen Filter gesammelt, oder es wird in üblicher Weise mit Jod titriert.

Dieses Destillationsverfahren, welches gleichfalls die völlig genaue Bestimmung selbst kleiner Mengen von Arsen gestattet, erfordert weniger Zeit als irgend eine andere Methode. Es läßt sich auch vorteilhaft zur Bestimmung des Arsens in metallischem Kupfer anwenden.

Nach H. Fresenius (Zsch. anal. Chem. 1888, 34) bietet die Schmelzmethode gegenüber der direkten Destillation einer durch Erhitzen im Chlorstrome oder durch Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali bewirkten Lösung mit Eisenchlorür keinerlei Vorteile. Vgl. auch Nahnsen, Chem.-Ztg. **11**, 692.

Die von Kühn und Säger (Ber. 1890, 1798) vorgeschlagene quantitative Bestimmung des Arsens durch Wägen des erhaltenen Arsenspiegels dürfte für technische Zwecke zu umständlich sein.

4. Kupfer. Wir geben hier zunächst nach dem „Taschenbuch für Sodafabrikation“ das in der Duisburger Kupferhütte ausgearbeitete, dort zum ersten Male veröffentlichte Verfahren. Von dem pulverisierten und bei 100° getrockneten Kies werden 5 g in einem schräg gestellten Erlenmeyer-Kolben mit 60 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. allmählich in Lösung gebracht. Sobald die heftige Reaktion vorbei ist, wird der Kolben erhitzt und abgedampft, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen. Der trockene Salzrückstand wird in 50 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew. aufgelöst, zur Entfernung von Arsen und Reduktion des Eisenchlorids unterphosphorigsaures Natron (2 g NaH_2PO_2 aufgelöst in 5 ccm Wasser) zugegeben und einige Zeit gekocht. Man setzt nun einen Überschuß von konzentrierter Salzsäure zu, verdünnt mit etwa 300 ccm heißen Wassers, leitet Schwefelwasserstoff ein, filtriert und wäscht den Niederschlag gut aus. Man stößt das Filter mit einem Glaßstabe durch, spritzt den Niederschlag in das Fällungsgefäß zurück, bringt die noch am Filter haftenden Schwefelmetalle, sowie die Hauptmenge des Niederschlags durch Salpetersäure in Lösung und dampft den Inhalt des Kolbens im Dampfbade zur Trocknis ein. Man nimmt wieder mit Salpetersäure und Wasser auf, neutralisiert mit Ammoniak und setzt verdünnte Schwefelsäure in geringem Überschuß zu. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit filtriert man vom Bleisulfat und Rückstand ab, wäscht Kolben und Filter mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, setzt zum Filtrat 3—8 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) und fällt das Kupfer elektrolytisch. Von den gefundenen Proz. Cu wird 0,01 Proz. für Bi und Sb abgezogen.

Nahnsen (Chem.-Ztg. 1887, 692) bestimmt das Kupfer in den Pyriten folgendermaßen: Von dem recht fein pulverisierten, nochmals getrockneten Kies werden 12,5 g in einem ca. 17 cm hohen, dünnwandigen Becherglase mit 10 ccm Wasser und 1 ccm starker Schwefelsäure übergossen. Unter Bedeckung des Glases mit einer Porzellanschale fügt man in Teilen Salpetersäure vom spez. Gewichte 1,4 so lange hinzu, bis kein Aufschäumen mehr erfolgt. Man läßt die Flüssigkeit bei ziemlich starker Flamme sieden, entfernt nach einigen Minuten die Porzellanschale, welche durch die von ihr kondensierte Säure genügend abgespült ist, und setzt unter häufigem Umschwenken der allmählich sich verdickenden Flüssigkeit das lebhafte Sieden so lange fort, bis beim Umschwenken des Glases kaum noch ein Nachgeben der zähen Flüssigkeit stattfindet und über derselben gelbe Salzteile sich auszuscheiden beginnen. Durch bereit gehaltenes warmes Wasser bringt man jetzt den Brei schnell in Lösung. Der ganze Vorgang nimmt bei einiger Übung 10—15 Minuten in Anspruch.

Die erkaltete Lösung wird in einen 250 ccm-Kolben übergeführt, aufgefüllt und durch ein trockenes Filter filtriert. 200 ccm (= 10 g Kies)

der so von Kieselsäure und Blei befreiten Lösung werden einige Stunden mit einem lebhaften Schwefelwasserstoffstrome behandelt, so lange, bis der Niederschlag zusammengeballt ist und die Flüssigkeit durchsichtig erscheint. Man filtriert und wäscht unter häufigem Ausquetschen des Niederschlages mittels eines Glasstabes mit reinem Wasser aus; schwefelwasserstoffhaltiges Wasser ist hier wie überhaupt beim Auswaschen von Schwefelkupfer überflüssig, wenn man den Schwefelwasserstoff so lange hat wirken lassen, bis der Niederschlag sich leicht absetzt und die Flüssigkeit völlig hell erscheint. Den auf dem Filter befindlichen Teil des Niederschlages spült man mit möglichst wenig heißem Wasser zu der Hauptmasse zurück und fügt so viel starke Schwefelnatriumlösung hinzu, daß die Flüssigkeit, nachdem sie zum Sieden erhitzt und einige Minuten im Sieden erhalten worden ist, keinen Schwefel mehr ungelöst zeigt. Man verdünnt mit heißem Wasser, läßt an warmem Orte klären, filtriert die Lösung, welche das Arsen und Antimon enthält und von Kupfer völlig frei ist, ab und wäscht das Schwefelkupfer mit heißem Wasser aus. Spuren von Schwefeleisen, welche dem Schwefelkupfer stets noch anhaften, — sie betrugen in 2 Fällen 0,02 Proz. vom Kies — zieht man durch heißes Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugefügt werden, aus, wäscht chlorfrei und bestimmt das Kupfer als Kupfersulfür.

Man prüft das Kupfersulfür auf einen Gehalt an Kadmium oder Wismut, indem man es in Salpetersäure löst und die Lösung einige Zeit mit kohlensaurem Ammon in der Wärme behandelt. Der etwa entstandene Niederschlag wird als Oxyd gewogen und in Abrechnung gebracht.

Zieht man es vor, 25 g Kies statt 12,5 g zur Analyse zu verwenden, so wird die Ausführung der geschilderten Methode nach dem Verfasser nur unerheblich schwieriger und zeitraubender. Bei einem Gehalte der Pyrite von 3—5 Proz. Kupfer wird die Anwendung von 5 g Substanz ausreichen.

Eine sehr ausführliche Arbeit über die Bestimmung von Kupfer im Pyrit, namentlich auch über den „Cornish assay", gibt Westmoreland im Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, S. 49; Kritik darüber ebend. S. 277.

List (Zsch. angew. Chem. 1903, 416) röstet den Kies in einem eigens geformten Porzellantiegel ab, schließt mit Salzsäure auf, neutralisiert mit Ammoniak, setzt SO_2 zu, fällt das Kupfer als Rhodanür, oxydiert mit Schwefelsäure und Salpetersäure zu Sulfat und bestimmt das Kupfer durch Elektrolyse.

5. Blei bleibt im Rückstande von der nach S. 274 mit Königswasser gemachten Aufschließung in Form von Sulfat. Man extrahiert dieses aus dem Rückstande durch Erwärmen mit einer konzentrierten Lösung von

Ammoniumacetat, dampft die Lösung unter Zusatz von etwas reiner Schwefelsäure ein, schließlich in einem Porzellanschälchen oder -tiegel, trocknet und glüht. 1 T. $PbSO_4 = 0{,}6829$ Pb.

6. Zink[1]) wird bisweilen im Schwefelkies bestimmt, weil der an Zink gebundene Schwefel kaum zu gewinnen ist. Die S. 290 bei „Zinkblende" beschriebene Schaffnersche Methode muß hier wegen des Vorwaltens von Eisen durch Gewichtsanalyse ersetzt werden. Man löst 1 g Kies nach S. 274 in Königswasser, verjagt die Salpetersäure, nimmt den Rückstand in ca. 5 ccm konzentrierter Salzsäure auf, verdünnt mit Wasser, fällt beim Vorhandensein von aus saurer Lösung fällbaren Metallen diese durch Schwefelwasserstoff aus, filtriert, verjagt aus dem Filtrat den H_2S durch Kochen und oxydiert mit etwas Königswasser. Nach dem Erkalten versetzt man mit Ammoniumkarbonat, bis der entstehende Niederschlag sich nur langsam wieder löst, dann mit Ammoniumacetat, kocht kurze Zeit und filtriert. Das gefällte basische Ferriacetat, welches zinkhaltig ist, wird in Salzsäure gelöst und wieder wie oben gefällt, und dies wird so lange wiederholt, als noch im Filtrate Zink nachzuweisen ist. Die vereinigten Filtrate konzentriert man nötigenfalls, fällt das Zink in der Hitze mit Schwefelwasserstoff, läßt 24 Stunden stehen, gießt das Klare ab, filtriert und wäscht das ZnS aus, löst es mit dem Filter in verdünnter Salzsäure, kocht den H_2S weg, filtriert, fällt mit Natriumkarbonat, wäscht das $ZnCO_3$ aus, trocknet und verwandelt durch Glühen in ZnO, wovon 1 T. = 0,8035 Zn. Für ganz genaue Bestimmungen muß ein etwaiger Gehalt des Zinkoxyds an SiO_2, Fe_2O_3 und Al_2O_3 bestimmt und abgezogen werden, was selten nötig sein wird.

Mayer und Lösekann haben eine Methode zur Bestimmung des Zinks als Zinkammoniumphosphat ausgearbeitet (Chem.-Ztg. 1886, 729).

7. Kohlensaure Erden werden bisweilen bestimmt, weil sie Schwefel als Sulfate binden. Da ihre Menge stets gering ist, so bestimmt man die Kohlensäure nicht durch Gewichtsverlust u. dgl., sondern direkt nach Austreibung mittels starker Säuren entweder dem Gewichte nach, durch Auffangen in Natronkalk, unter Zurückhaltung von Feuchtigkeit, überschüssiger Säure u. s. w., in den Apparaten von Fresenius (Quant. Anal. I, 449) oder Classen (Mohrs Titriermethoden, 7. Aufl., S. 641); oder aber schneller und sicherer dem Volumen nach in dem Apparat von Lunge und Marchlewski (Zsch. f. angew. Chem. 1891, S. 229), der S. 171 ff. beschrieben und abgebildet ist.

8. Bisweilen kann die Aufgabe entstehen, in Pyriten *Kohlenstoff* zu bestimmen, nämlich in solchen, die aus den Steinkohlen ausgelesen werden und englisch als „coal-brasses" bezeichnet werden (vgl. Lunge,

[1]) Nach Angaben von V. Hassreidter und E. Prost.

Sodaindustrie 3. Aufl. I, 36). Dies geschieht nach Treadwell und Koch (Zsch. f. angew. Chem. 1903, 173) durch Verbrennung nach der gewöhnlichen Methode der Elementaranalyse im Porzellanschiffchen, unter Vorlage einer Schicht von 30 cm Kupferoxyd und 25 cm Bleiperoxyd zur Zurückhaltung des Schwefels; kürzer und bequemer durch Verbrennung mit Chromsäure und Schwefelsäure. Sie wenden dazu das Verfahren von Corleis an (vgl. Bd. II, S. 58 der 4. Aufl. dieses Werkes), doch leiten sie das Gas nach Verlassen des Zersetzungskolbens durch eine 10 cm lange Röhre mit glühendem Kupferoxyd, dann durch 10 cm festes Chromtrioxyd, dann durch zwei kleine U-Röhren, jede 3 ccm einer Lösung von Chromtrioxyd in konz. Schwefelsäure enthaltend, dann durch ein Rohr, enthaltend mit konz. Schwefelsäure befeuchtete Glasperlen, hierauf zwei Chlorcalciumröhren und schließlich zwei gewogene Natronkalkröhren. Diese Methode gab identische Resultate mit der Elementaranalyse (26,26% Kohlenstoff).

9. Bisweilen wird erforderlich die ***Unterscheidung von Schwefelkies und Magnetkies (Pyrrhotit),*** Fe_7S_8, besonders in amerikanischen Erzen. Nach Cone (J. Amer. Chem. Soc. **18**, 404) zerreibt man das Erz, bis es durch ein Sieb von 60 Maschen pro Zoll (24 pro cm) geht, nicht feiner, breitet das Pulver auf Glanzpapier aus, nimmt den Magnetkies mittels eines Magneten heraus, klopft diesen gelinde zur Entfernung des mechanisch anhängenden Pyrits, legt den Anker an und bürstet den Magnetkies besonders ab. Dies wiederholt man fünf- bis sechsmal und bestimmt den Schwefel in den getrennten Anteilen.

IV. Zinkblende.

1. ***Gesamtschwefel.*** Man übergießt 0,5 g des aufs feinste gepulverten Musters mit etwa 20 ccm eines Gemisches von 3 T. konzentrierter Salpetersäure + 1 T. konzentrierter Salzsäure oder aber mit Brom gesättigter Salzsäure, läßt über Nacht bedeckt stehen, dampft bis fast zur Trockne ab, setzt einige ccm Salzsäure und 50 ccm Wasser zu, filtrirt heiß und fällt mit Chlorbaryum, bei größeren Mengen von Eisen nach Fällung desselben durch Ammoniak, wie S. 274 beschrieben.

Nach Thiel (Zsch. anorg. Chem. **36**, 85) findet man bei Bestimmung von Schwefelsäure in Gegenwart größerer Mengen von Zink infolge der Bildung von Komplexsalzen durch Fällung mit Chlorbaryum zu wenig (bei äquivalenten Zinkmengen 0,33%). Dies kann vermieden werden, wenn man vor Zusatz des Chlorbaryums alles Zink mit Ammoniak als Hydroxyd genau abscheidet und es vor dem Filtrieren des gemeinschaftlichen Niederschlages durch wenig überschüssige Salzsäure wieder auflöst.

2. Zink (nach der heute in den Zinkhütten angewendeten Abänderung der Schaffnerschen Methode[1]). Man behandelt 2,5 g bei 100° getrockneter und fein gepulverter Blende in einem ca. 250 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben mit 12 ccm rauchender Salpetersäure, erst kalt, dann unter schwachem Erwärmen bis zum Verschwinden der roten Dämpfe, setzt 20—25 ccm konzentrierter Salzsäure zu, dampft auf dem Sandbade zur Trocknis ein, nimmt in 5 ccm Salzsäure und etwas Wasser auf, erwärmt, bis sich so viel wie möglich gelöst hat, fügt noch 50—60 ccm Wasser zu und erwärmt auf 60—70°, bis alles außer Gangart und ausgeschiedenem Schwefel gelöst ist. Nun leitet man einen mäßigen Strom Schwefelwasserstoff ein und setzt unter beständigem Umschwenken nach und nach 50—100 ccm kaltes Wasser zu, bis alles Blei und Kadmium gefällt ist, was man daran erkennt, daß die aufsteigenden Gasblasen durchsichtig geworden sind. Übermäßiges Verdünnen und allzulanges Einleiten von H_2S ist zu vermeiden. Man filtriert und wäscht mit 100 ccm Schwefelwasserstoffwasser, dem 5 ccm Salzsäure zugesetzt ist, aus, bis ein ablaufender Tropfen keine Reaktion mit Schwefelammonium auf Zink gibt. Filtrat samt Waschwässern (zusammen etwa 300 ccm) wird zur Austreibung von H_2S gekocht (Kontrolle mit Bleipapier) und das Eisenoxydul durch Zusatz von 5 ccm konzentrierter Salpetersäure und 10 ccm Salzsäure höher oxydiert. Nach teilweisem Erkalten füllt man die Lösung in einen $^1/_2$ Liter-Kolben, fügt 100 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0,9—0,91 und 10 ccm einer kaltgesättigten Lösung von käuflichem kohlensauren Ammoniak zu, schwenkt tüchtig um und läßt erkalten.

Mittlerweile bereitet man eine ammoniakalische Zinklösung von bekanntem Gehalt, den „Titer", indem man eine dem Zinkgehalt des Erzes annähernd entsprechende Menge chemisch reinen Zinks in einem $^1/_2$ Liter-Kolben in 5 ccm Salpetersäure + 20 ccm Salzsäure löst, mit ca. 250 ccm Wasser verdünnt, 100 ccm Ammoniak und 10 ccm einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Ammoniak zusetzt, umschwenkt und bis zum Erkalten stehen läßt. (Bei Gegenwart von Mangan setzt man vor dem Ammoniak 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd zu.) Nach vollständigem Erkalten füllt man beide Kolben mit Wasser bis zur Marke auf und filtriert die das Erz enthaltende Lösung durch ein trockenes Faltenfilter. Zur Titrierung pipettiert man von der Erzlösung und dem „Titer" je 100 ccm heraus, läßt in dickwandige Zylinder, sogenannte Batteriegläser, laufen und verdünnt mit je 200 ccm Wasser. Als Titrierflüssigkeit dient eine konzentrierte Lösung von käuflichem krystallisiertem Schwefelnatrium, welche mit dem 10—20fachen Volum Wasser versetzt

[1]) Nach Mitteilungen von V. Hassreidter und E. Prost.

ist und pro ccm 0,005—0,010 g Zink anzeigt. Man läßt sie aus zwei nebeneinanderstehenden 50 ccm-Büretten abwechselnd in beide Lösungen fließen, und zwar zuerst 2—3 ccm weniger als nötig, rührt um und setzt mittels dünner Glasstäbe gleichzeitig einen Tropfen von jeder Lösung auf einen Streifen empfindlichen Bleipapieres. Nach 15—20 Sekunden langer Einwirkung bläst man die Tropfen mittels einer kleinen Spritzflasche ab und fährt mit dem Schwefelnatriumzusatze fort, bis beide Tropfen nach gleichlanger Einwirkung eine schwache, aber deutlich wahrnehmbare Bräunung von gleicher Intensität erzeugt haben. Hat man zu viel Flüssigkeit für das Tüpfeln verbraucht, so wiederholt man den Versuch noch 1—2mal; jedenfalls muß die Endreaktion in beiden Gläsern gleichmäßig auftreten und auf 0,05 ccm abgelesen werden.

Wenn man die als „Titer" abgewogene Menge von reinem Zink mit a, die für 100 ccm des „Titers" verbrauchten ccm Schwefelnatriumlösung mit b, die zur Titrierung von 100 ccm der Erzlösung (= 0,5 g Erz) verbrauchten ccm mit c bezeichnet, so zeigt der Ausdruck: $\frac{40\ a\ c}{b}$ den Prozentgehalt des Erzes an Zink an.

Für ganz genaue Bestimmungen setzt man dem „Titer" eine dem Eisengehalt des Erzes entsprechende Menge Eisenchlorid zu, um dem Einwande zu begegnen, daß das Eisenhydroxyd etwas Zink mitgerissen haben könne.

Fr. Meyer (Zsch. angew. Chem. 1894, 391) schließt 0,5 g des Erzes in einer gewöhnlichen Kochflasche mit 10 ccm Königswasser ($2\,HCl : 1\,HNO_3$) erst kalt, dann in der Wärme auf, verjagt die überschüssige Säure, nimmt den Rückstand mit 10 ccm Schwefelsäure (1 : 2) auf, dampft zur Fällung des Bleies die Lösung bis zur Entwickelung von dicken, weißen Dämpfen ein, läßt erkalten, verdünnt mit 60—80 ccm heißen Wassers, fällt Cu, Cd etc. durch 10 ccm Natriumthiosulfatlösung (1 : 8), kocht, bis die Flüssigkeit fast klar ist, filtriert die Gangart, $PbSO_4$ etc. ab, kocht das Filtrat mit 5 ccm Salpetersäure, bis der Schwefel sich zusammenballt, fällt durch 30 ccm Ammoniak (22° B.) Eisen und Tonerde und, wenn fast erkaltet, durch 20 ccm Bromwasser das Mangan. Nach einigem Stehen treibt man das Brom durch Kochen aus, filtriert in ein Batterieglas, wäscht Kolben und Filter teilweise aus, löst das auf dem Filter Gebliebene durch 5 ccm Königswasser in den Kolben zurück, fällt wie vorher Eisen, Tonerde und Mangan durch 20 ccm Ammoniak und 20 ccm Bromwasser, fügt das Filtrat zu dem vorigen und bringt alles auf 500 ccm. Man läßt über Nacht stehen und titriert dann aus einer in $^1/_{10}$ ccm geteilten Bürette mit Schwefelnatrium, von der 1 ccm etwa 0,01 g Zink entspricht. Die Titerstellung und Titrierung der Probe selbst erfolgt wie oben bei Hassreidter und Prost.

Jensch (Zsch. angew. Chem. 1894, 155) macht darauf aufmerksam, daß bisweilen silikathaltige Blenden vorkommen, die den gewöhnlichen Untersuchungsmethoden hartnäckig widerstehen.

Eine kritische Beleuchtung der verschiedenen Methoden zur volumetrischen Bestimmung des Zinks gibt O. Brunck in Chem.-Ztg. 1903, 339.

Herz (Zsch. anorg. Chem. **26**, 90) bestimmt das Zink gravimetrisch durch Fällung mit Dimethylamin. Nach Herting sei diese Methode nicht empfehlenswert. Herting selbst (Chem.-Ztg. 1903, 987) zieht allen volumetrischen Methoden die gravimetrische Bestimmung durch Fällen als basisches Karbonat und Wägen als Oxyd vor. Die häufig notwendig werdende Trennung des Zinks von anderen Metallen durch Fällung als Sulfid mittels Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung oder Schwefelammonium wird durch den bekannten Übelstand des trägen Filtrierens des Sulfids, das dabei leicht durch das Filter geht, beeinträchtigt. Ganz vermieden wird dieser Übelstand, wenn man nach Murmanns Vorschlag (Monatsh. Chem. 1898, 404) vor der Fällung etwas Lösung von Quecksilberchlorid zusetzt; der gemischte Niederschlag von HgS und ZnS setzt sich in wenigen Minuten ab, kann sofort klar filtriert werden, und beim Glühen geht das HgS vollständig fort, während das ZnS auch ohne Wasserstoffstrom in ZnO übergeht. Herting empfiehlt dieses Vorgehen dringend. Er bestätigt auch die Bemerkung von Flath (Chem.-Ztg. 1902, 611), wonach man Zink von Eisen genau durch zweimalige Ausfällung des letzteren mit Ammoniak trennen kann; insbesondere, wenn man Ammoniumacetat zusetzt.

3. Blei. Die nach No. 2 gefällten Schwefelmetalle werden, wenn nötig, mit ziemlich konzentrierter Schwefelnatriumlösung digeriert; man verdünnt, filtriert, wäscht aus, löst den Rückstand samt Filter in verdünnter Salpetersäure, filtriert, dampft mit überschüssiger Schwefelsäure ein und bestimmt das Blei als Sulfat. 1 T. $PbSO_4 = 0{,}6829$ Pb.

4. Kalk und Magnesia werden bestimmt, weil sie beim Rösten Schwefel binden. Man digeriert 2—5 g Blende mit 50 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 10) unter Erwärmen, dekantiert, wiederholt dies 1—2mal, wäscht den Rückstand aus, befreit die Filtrate durch Kochen von Schwefelwasserstoff, oxydiert mit Bromwasser, fällt mit kohlensäurefreiem Ammoniak und fällt aus dem Filtrat in bekannter Weise erst durch Ammoniumoxalat den Kalk (zu wägen nach heftigem Glühen als CaO) und aus dem Filtrat hiervon durch Ammoniumphosphat die Magnesia (vgl. später bei Sulfat).

5. Arsen wie oben S. 282.

6. Kohlensäure kann wie im Schwefelkies, S. 288, bestimmt werden. Diese Bestimmung ist selbst neben derjenigen von CaO und MgO noch von Interesse, da die Blende zuweilen Spateisenstein und Galmei enthält.

7. Fluor bestimmen Prost und Balthasar (nach Zsch. f. angew. Chem. 1901, 101) durch Mischen von 5 g Blende mit Quarzpulver, Erhitzen mit Schwefelsäure, Auffangen des Siliciumfluorids in Wasser, Abfiltrieren der ausgeschiedenen Kieselsäure, Fällung der Kieselfluorwasserstoffsäure durch Kaliumchlorid und Alkohol und Wägen auf tariertem Filter. Dabei erhält man 0,6—0,8 Proz. des Fluors zu wenig.

Bein (Zsch. anal. Chem. 1887, 733) bestimmt das Fluor indirekt aus der wie oben erhaltenen Kieselsäure. Das Verfahren ist aber ungenau.

Bullnheimer (Zsch. angew. Ch. 1901, 103) erhielt die besten Resultate durch eine Abänderung des bekannten Fresenius'schen Verfahrens (Quant. Anal. 6. Aufl. I, 431) wie folgt. Einen Erlenmeyerkolben von 300—350 ccm Inhalt versieht man mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen, für ein Thermometer, Zuleitungs- und Ableitungsrohr. Letzteres verbindet man mit einem mit Glaswolle gefüllten U-Rohre und dieses mit einer Winklerschen Schlange, welche durch Einstellen in Wasser gekühlt werden kann. An diese schließt sich eine Drehschmidtsche Waschflasche, gefüllt mit 80 ccm wässeriger Chlorkaliumlösung. Das Zuleitungsrohr wird, wie bei Fresenius, zur Einleitung von Luft benutzt, die durch Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet ist. Der Kolben wird beschickt mit ca. 2,5 g Blende, innig vermischt mit 3—5 g Quarzpulver, 20 g Chromsäure und 100 ccm konz. Schwefelsäure. Ist die Chromsäure nicht absolut trocken, so wird sie mit der Schwefelsäure schon vorher gemischt. Man verschließt rasch, schüttelt und beginnt das Einleiten von Luft, anfangs kalt, später mit langsamer Erwärmung auf ca. 80°. Wenn die Sauerstoffentwicklung nachzulassen beginnt, so erwärmt man von neuem, dieses Mal auf 150—160°. So lange Sauerstoff entwickelt wird, kann die Luftzuleitung unterbleiben. Die Reaktion geht manchmal ruhig, manchmal stürmisch. Nach 3 stündigem Erwärmen ist alles Siliciumfluorid in die Vorlage übergetrieben; aus der Absorptionsflasche entweicht nichts mehr. Man entleert deren Inhalt, setzt ein gleiches Volum Alkohol zu, läßt etwas stehen und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Lauge unter Anwendung von Phenolphtalein. Man muß rasch titrieren und die erste Rötung gelten lassen.

8. Verwertbarer Schwefel. Man zieht von dem nach S. 289 gefundenen Gesamtschwefel ab:

Für 1 T. in No. 3	gefundenes	Pb:	0,1595 T.
- 1 - - - 4	-	Ca O:	0,5712 -
- 1 - - - 4	-	Mg O:	0,7943 -

Der Rest zeigt den für die Schwefelsäurefabrikation verwertbaren Schwefel an (derjenige des Schwerspats etc. bleibt schon im Auflösungsrückstande).

Betriebskontrolle.

Bei der Erzeugung der schwefligen Säure muß man achten auf die möglichst vollständige Ausnutzung des Rohmaterials und auf die richtige Zufuhr von Luft. Die letztere wird ausschließlich durch Untersuchung der Röstgase kontrolliert; Zugmesser finden hier wohl selten Anwendung, während sie weiterhin, da wo die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure beginnt, sehr wichtig werden können.

I. Röstrückstand (Abbrände).

a) Bei ***Rohschwefel*** wird eine Untersuchung kaum nötig sein, weil die geringe Menge der Asche es schon äußerlich erkennen läßt, ob die Verbrennung vollständig war oder nicht. Eventuell untersucht man durch Glühen in einem Porzellanschälchen oder auch durch Oxydation mit Königswasser.

b) ***Gasschwefel.*** Hier bleibt eine größere Menge von Eisenoxyd, oft auch von Kalk etc. im Rückstande. Wegen des letzteren hat eine Bestimmung des Gesamtschwefels keinen Zweck. Hier kann man nur wieder nach der S. 271 angegebenen Methode den nutzbaren Schwefel bestimmen.

c) ***Schwefelkies.*** In den Abbränden von Schwefelkies kann Schwefel als Sulfid oder Sulfat vorhanden sein. Bei den blei- oder zinkhaltigen Kiesen ist eine vollständige Zerstörung der Sulfate im Pyritofen nicht möglich; bei den kupferhaltigen wird sie wegen der späteren Verarbeitung der Rückstände durch chlorierende Röstung gar nicht gewünscht. In diesen Fällen dürfen die Abbrände je nach den Umständen 3—5 Proz., ja bei gemischten Kiesen noch mehr Schwefel enthalten, während man bei reinen Eisenkiesen unter 1 Proz. herabkommen kann, wenigstens bei Feinkies.

In den Abbränden wird in der Regel nur der Gesamtschwefel bestimmt, bei kupferhaltigen öfters das Kupfer, seltener das Eisen.

Bestimmung des Schwefels. Hier wird selten die nasse Aufschließung (S. 274) angewendet, teils, weil sie umständlicher und langwieriger als bei frischem Kies ist, teils weil in diesem Falle keine so große Genauigkeit erforderlich ist und schnell zum Ziele führende trockene Methoden am Platze sind (S. 277 ff.). Jedoch auch von diesen sind manche gar zu unzuverlässig oder auch nicht genügend bequem. Das gilt z. B. von der Methode von Pelouze und von Kolbs Methode des Glühens mit Soda und Kupferoxyd (Lunge, Sodaind. 2. Aufl. I, 51).

Böckmann verfährt wie folgt:

a) Allgemeines. Von den aus den Kiesöfen kommenden Abbränden wird alle 12 Stunden eine Probe entnommen, so zwar, daß man sich für jeden Ofen eine besondere kleine und große mit der entsprechenden Ofennummer versehene Probekiste hält. Die Proben werden jeweils in den kleinen Kisten geholt und aus denselben in die zugehörigen, im Korridor des Laboratoriumsgebäudes stehenden großen Kisten entleert. Nach Ablauf der Woche wird aus letzteren eine gute Durchschnittsprobe in einem großen eisernen Mörser zerstoßen, das erhaltene grobe Pulver kreisförmig auf einem Bogen Packpapier ausgebreitet und hiervon ein Quadrat unter Zuhilfenahme eines feinen Siebes feiner gepulvert. Das Pulver wird in die zugehörigen, die betreffenden Nummern der Kiesöfen tragenden Probefläschchen gefüllt. Einige Gramm des Pulvers werden nach und nach in einer Achatschale zu einem beim Reiben zwischen den Fingern unfühlbaren feinen Pulver verwandelt.

b) Zur Schwefelbestimmung nimmt man je 1,5—2 g der feinst gepulverten Kiesabbrände, mischt sie in einer großen Platinschale mit ca. 25 g des Gemisches von 6 T. kohlensaurem Natron und 1 T. chlorsaurem Kali mit Hilfe eines an einem Holzstiele befestigten Achatpistilles und schmilzt die Mischung vor dem Gebläse. Die handheiße Schmelze wird mit heißem Wasser übergossen und ausgekocht und die Lösung samt Niederschlag in ein 250 ccm-Kölbchen gespült. Nach dem Abkühlen (unter fließendem Wasser) wird bis zur Marke aufgefüllt und $^9/_{10}$ der Flüssigkeit mittels Faltenfilters in ein 200 ccm-Kölbchen filtriert. Das geringe Volumen des unlöslichen Teiles der Schmelze (Eisenoxyd, Kupferoxyd etc.) kann hierbei außer Rechnung gelassen werden. Die Schwefelsäure wird nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure in bekannter Weise bestimmt.

Weit schneller als diese Methode von Böckmann arbeitet diejenige von Watson (Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, 305), die aber in ihrer ursprünglichen Form kaum brauchbar ist, weil es fast unmöglich ist, das Durchgehen von feinst verteiltem Eisenoxyd durch das Filter zu verhüten, was die Erkennung der Endreaktion beim Titrieren hindert. Dieser Übelstand wird ganz vermieden durch die von mir (Zsch. angew. Chem. 1892, 447) eingeführte Abänderung, wodurch diese Methode sehr bequem, schnell und bis auf 0,2 Proz. zuverlässig geworden ist. Die Watson-Lungesche Methode besteht in folgendem:

Genau 2 g Natriumbikarbonat von bekanntem alkalimetrischen Titer werden in einem Nickeltiegel von 20—30 ccm Inhalt mittels eines abgeplatteten Glasstabes innigst mit 3,200 g der gepulverten Abbrände gemischt, 10 Minuten über einer kleinen Gasflamme erhitzt, deren Spitze eben bis zum Boden des Tiegels reicht, wieder umgerührt, 15 Minuten

über einer stärkeren Flamme, aber nicht bis zum Schmelzen, erhitzt[1]). Der Schwefel geht hierbei in Natriumsulfat über, auf Kosten einer entsprechenden Menge von Natriumbikarbonat, durch Einwirkung des Luftsauerstoffs. Der Tiegel muß während des anfänglichen schwachen Erhitzens bedeckt sein, und es darf während dieser Zeit nicht darin umgerührt werden, da sonst Substanz durch den Gasstrom weggeführt werden kann; beim späteren stärkeren Erhitzen wird öfters umgerührt. Dann wird der Inhalt des Tiegels in eine Porzellanschale entleert und mit Wasser nachgewaschen, 10 Minuten lang gekocht unter Zusatz von konzentrierter Kochsalzlösung (ohne diese Maßregel ist es zu schwierig zu vermeiden, daß später etwas Eisenoxyd durchs Filter geht), dann das Unlösliche abfiltriert und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen, die Lösung abgekühlt und das unveränderte Natriumkarbonat mit Methylorange und Normalsalzsäure (von der jedes ccm 0,05305 g Na_2CO_3 = 0,01603 S anzeigt) titriert. Wenn 2 g Bikarbonat a ccm und die Lösung beim Rücktitrieren b ccm der Salzsäure braucht, so ist der Prozentgehalt an Schwefel $= \frac{a - b}{2}$. Bei hohem Zinkgehalt im Schwefelkies ist diese Methode nicht anwendbar. Das hier zu verwendende Kochsalz muß völlig rein sein, d. h. nicht nur ganz neutral reagieren, sondern auch kein Chlorcalcium oder Chlormagnesium enthalten, wodurch natürlich eine entsprechende Menge Soda absorbiert werden würde.

Die Duisburger Kupferhütte bestimmt den Schwefel in Abbränden nach demselben Verfahren wie im Kies (S. 273), löst aber die Substanz in Salpetersäure mit nur wenigen Tropfen Salzsäure, da bei Anwendung von mehr Salzsäure zuweilen Schwefelwasserstoff entweicht.

List wendet auch für Abbrände die S. 277 beschriebene Aufschließung mit Natriumsuperoxyd an.

Folgendes Verfahren dient in einer der größten französischen Fabriken zur regelmäßigen täglichen Betriebskontrolle, wobei die Ausführung einer ganzen Anzahl von Bestimmungen des Schwefels in Abbränden zu gleicher Zeit stattfindet und man verhältnismäßig sehr schnell zum Ziele kommt. Dieses Verfahren beruht darauf, daß bei Rotglut Wasserstoff alle Verbindungen des Schwefels mit Eisen unter Bildung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Der H_2S tritt in eine titrierte Silberlösung

[1]) Zur Vermeidung einer Aufnahme von Schwefel aus den Produkten der Leuchtgasverbrennung setzt man am besten den Tiegel in ein entsprechendes Loch einer schiefgestellten Asbestplatte, was nach der Erfahrung des Verfassers den Zweck hier, wie bei der Bestimmung des Schwefels in Kohlen etc. genügend erreicht (vgl. S. 248 u. Fig. 89a S. 246). Noch besser ist vielleicht die von O. Pfeiffer (Ch. Ztg. 1904, 38) vorgeschlagene Vorrichtung.

ein und wird durch Rücktitrieren derselben nach dem Volhardschen Verfahren (S. 142) bestimmt. Man verfährt wie folgt. In einem durch einen 6 flammigen Bunsenbrenner geheizten Gasofen liegen mehrere Porzellanrohre, die an beiden Enden durch nicht-vulkanisierte Kautschukstopfen mit hindurchgehenden Glasröhren verschlossen sind. Auf der einen Seite kommunizieren sie dadurch mit einem vom Wasserstoffapparat herkommenden, mit entsprechend vielen Abzweigungen und entsprechenden Quetschhähnen versehenen Rohre, auf der anderen Seite mit senkrecht abgebogenen Röhren, die in kleine Fußgläser tauchen. Der Wasserstoff wird vorher durch Waschen mit Silbernitratlösung von etwa beigemischtem H_2S befreit. Die Porzellanröhren, Stopfen, Ausgangsröhren und Fußgläser jeder Serie sind mit derselben Nummer bezeichnet.

Durch einen Kontrollversuch überzeugt man sich zunächst, daß beim Durchleiten von Wasserstoff in den mit Silbernitrat beschickten Fußgläsern kein Niederschlag entsteht. Dann führt man in jedes Porzellanrohr genau 1 g fein geriebene Abbrände in einem numerierten Schiffchen ein, das man durch einen Glasstab von bestimmter Länge auf den richtigen Platz stößt, und beschickt jedes Fußglas mit 25 ccm Silbernitratlösung, enthaltend 10,604 g $AgNO_3$ (entsprechend 3,650 g NaCl) im Liter[1]). Dann läßt man Wasserstoff durchströmen, wobei man mittels der Schraubenquetschhähne den Strom auf 2—3 Blasen pro Minute reguliert. Nach 10 Minuten, wenn alle Luft ausgetrieben ist, zündet man das Gas des Ofens an und erhitzt erst langsam, dann allmählich bis zur Rotglut. Nach $1^1/_2$ Stunden ist die Entschwefelung beendigt, was sich dadurch kenntlich macht, daß in dem vorgelegten Silbernitrat keine weitere Trübung entsteht und das schwarze Schwefelsilber sich gut absetzt. Dann löscht man den Ofen allmählich aus und unterbricht den Wasserstoffstrom. Hierauf nimmt man eines der Fußgläser nach dem anderen vor, ohne den Niederschlag zu entfernen, setzt 1 ccm (nicht darüber!) Eisenindikator hinzu (2,5 g Ferrinitrat, aufgelöst in 100 ccm Salpetersäure von 40° Bé.) und titriert sofort mit Rhodanammoniumlösung bis zu bleibender Rosafärbung. Die Rhodanlösung enthält 4,752 g im Liter und sollte genau mit der Silberlösung stimmen. Wenn man die verbrauchten ccm Rhodanlösung mit a bezeichnet, so zeigt $\frac{25 - a}{10}$ den Prozentgehalt an Schwefel in den Abbränden an.

Das Kupfer bestimmt die Duisburger Hütte, wie auf S. 286 beschrieben; doch wird die Auflösung von 1 g der Probe durch Salzsäure mit einigen Tropfen Salpetersäure bewirkt und wird hier von dem elektroly-

[1]) Die Zahlen des Originals sind nach den neuen Atomgewichten verbessert worden.

tisch abgeschiedenen Kupfer kein Abzug für Wismut und Antimon gemacht. Vergl. auch das Verfahren von Fresenius (Zsch. anal. Ch. 1877, 338).

List (Zsch. angew. Ch. 1903, 416) glüht 5 g Abbrand mit 5 g Natriumbikarbonat im Eisentiegel, wodurch das Eisenoxyd leicht löslich in konz. Salzsäure wird, und bestimmt in dieser Lösung das Kupfer wie im frischen Kies; vgl. S. 287.

Eisen. Man bringt es durch anhaltendes Erwärmen von 0,5 g Abbränden mit konzentrierter Salzsäure in Lösung, reduziert die kochende Lösung durch eisenfreies Zink oder bequemer durch Zinnchlorür, dessen Überschuß durch etwas Lösung von Quecksilberchlorid weggenommen wird, und gießt die so erhaltene Lösung von Eisenchlorür in 0,5 l Wasser, welches man mit ca. 2 g Mangansulfat versetzt und durch 1 bis 2 Tropfen Chamäleonlösung eben gerötet hat. Der Eisengehalt wird nun durch Austitrieren mit $^1/_{10}$ normaler Chamäleonlösung bestimmt, von welcher jedes ccm 0,00509 g oder bei 0,5 g Abbränden je 1,12 Proz. Fe anzeigt.

d) ***Zinkblende.*** Bei Abbränden von dieser ist das Verfahren von Watson-Lunge (S. 295) nicht anwendbar, wie viele Versuche in meinem Laboratorium gezeigt haben. Man muß also hier den Schwefel gewichtsanalytisch bestimmen. Dazu verfährt man wie bei der Rohblende (S. 289), kann aber für die tägliche Kontrolle der Röstöfen die Fällung des Eisens mit Ammoniak auslassen. Als rohe Probe in der Hütte selbst erwärmt der Meister das Röstgut mit 10 ccm Salzsäure (1 : 2) in einem Kölbchen, in dessen Hals er ein mit neutraler oder schwach alkalischer Bleiacetatlösung durchfeuchtetes Papierstreifchen hält, und beurteilt an dem Grade der Bräunung den Röstungsgrad der Post (Meyer, Zsch. angew. Chem. 1894, 392).

Außer dem an Blei, Kalk, Magnesia, Baryt gebundenen Schwefel gestatten die Zinkhütten meist noch ein Maximum von 1 Proz. an Zink gebundenen Schwefels.

Das Zink wird nach S. 290 f. bestimmt.

II. Untersuchung der Röstgase.

Diese Untersuchung wurde früher nur auf die Ermittelung der Volumprozente von Schwefeldioxyd ausgedehnt, wozu allgemein die Methode von Reich[1]) in Anwendung kommt, meist allerdings wohl mit Benutzung des dafür von mir angegebenen einfachen Apparates (s. u.).

[1]) F. Reich, „Die bisherigen Versuche zur Beseitigung des schädlichen Einflusses des Hüttenrauches bei den fiskalischen Hüttenwerken zu Freiberg. Freiberg 1858." Separatabdruck aus B.- u. H.-Ztg.; ferner in Winkler, Industriegase II, 350; Lunge, Sodaind. 3. Aufl. I, 355.

Es hat sich aber gezeigt, daß die Röstgase stets Schwefeltrioxyd enthalten, welches durch jene Probe nicht angezeigt wird, und welches entweder nützlich (wie bei der Schwefelsäurefabrikation) oder schädlich (bei der Darstellung von Sulfitlauge für die Zellulosefabrikation) sein kann. Die Menge des Trioxyds kann bis 10 Proz. des Schwefelgehaltes der Röstgase ansteigen. Wenn man nur das Dioxyd bestimmt, kann man zu ganz falschen Schlüssen auf die Beschaffenheit der Gase kommen (wie schon früher F. Fischer, Dinglers Journ. **258**, 28, auf anderem Wege nachgewiesen hatte). Ich habe daher vorgeschlagen (Zsch. angew. Chem. 1890, 563), den Gehalt der Röstgase an Gesamtsäure zu bestimmen, d. h. $SO_2 + SO_3$, indem man die Gase statt durch Jodlösung durch mit Phenolphtalein versetzte Natronlauge leitet, bis Entfärbung eingetreten ist. Ein anderer Indikator ist hier nicht zulässig, weil nur das Phenolphtalein auf SO_2 und SO_3 ganz gleichförmig bis zur Bildung von Na_2SO_3 und Na_2SO_4 einwirkt (S. 77 u. 85). Für die Bedürfnisse der Schwefelsäurefabrikation genügt meist die Lungesche Probe; daneben mag man nach Belieben auch die Reichsche anwenden. Beide nebeneinander sind anzuwenden für die zur Darstellung von Sulfitlaugen zu verwendenden Gase, sowie für den Fall, daß man aus Röstgasen SO_3 darstellt und den Rest von SO_2 in Bleikammern verarbeitet.

a) ***Bestimmung des Schwefeldioxyds nach Reich.*** Man saugt das Röstgas mittels eines Aspirators durch Wasser, welches mit einer bestimmten Anzahl von Kubikzentimetern Jodlösung und mit Stärkelösung versetzt ist. Die Entfärbung der Flüssigkeit zeigt das Ende des Versuches an. Aus der in einem Meßzylinder aufgefangenen, dem nicht absorbierten Gase gleichen Wassermenge und aus dem berechneten Volumen der absorbierten schwefligen Säure berechnet man den Gehalt des Röstgases an Volumprozenten SO_2.

Die Einrichtung des (von mir modifizierten) Reichschen Apparates geht aus Fig. 104 hervor. Flasche *A* hat etwa 200 ccm, Flasche *B* 1 Liter Inhalt. Man füllt zunächst *A* nach Wegnahme des Kautschukpfropfens *d* etwa zum vierten Teil mit destilliertem Wasser und fügt etwas Stärkelösung, Natriumbikarbonat[1]) und so viel Jodlösung zu, daß sich das Wasser intensiv blau färbt. Flasche *B* wird mit Wasser fast voll gefüllt. Den Kork *c* setzt man in das Loch, welches in dem Leitungsrohr zum Zwecke dieser Untersuchung angebracht ist.

Es handelt sich nun zunächst darum, den Apparat auf dichten Schluß zu prüfen. Man schließt zu diesem Zweck den Quetschhahn *m* und öffnet den Quetschhahn *i*. Es darf nur kurze Zeit Wasser aus-

[1]) Dies erhöht die Absorptionsfähigkeit der Jodlösung und beugt gleichzeitig allen etwaigen Unregelmäßigkeiten im Verlaufe der Reaktion vor.

Fig. 104.

fließen. Im anderen Falle ist der Apparat undicht und muß unbedingt für dichten Schluß gesorgt werden.

Nunmehr muß man den Kautschukschlauch *b* und die Röhre *a* mit dem zu untersuchenden Röstgase füllen. Zu diesem Zwecke öffnet man zuerst Hahn *m* und dann Hahn *i* so weit, daß das Wasser langsam ausfließt und das angesaugte Gas in einzelnen Blasen durch *a* eintritt und emporsteigt. Sowie die Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist, schließt man Hahn *i* und gießt durch die Öffnung *d* 10 ccm Zehntelnormaljodlösung.

Vor Beginn der Bestimmung muß nun noch das anzusaugende Gas bis an das untere Ende der Röhre *a* herabgedrückt werden, damit die in *A* enthaltene Luft auf denselben Verdünnungsgrad gebracht wird, der bei der nachherigen Beobachtung vorhanden ist. Man öffnet zu diesem Zwecke vorsichtig den Quetschhahn *i*, bis das Röstgas bis zur unteren Spitze von *a* herabgedrückt ist.

Nun schließt man rasch *i*, schüttet das in *C* angesammelte Wasser weg und stellt den Meßzylinder wieder unter. Hierauf öffnet man mit der einen Hand den Quetschhahn *i* und schwenkt mit der anderen Hand die Flasche *A* so lange um, bis Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist. Alsdann schließt man *i* und liest das ausgelaufene Wasservolumen ab.

Die Berechnung ist folgende. Da der Prozeß nach der Gleichung $2\,J + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,JH + SO_4H_2$ verläuft, so entsprechen die angewendeten 10 ccm Zehntelnormaljodlösung (= 0,12685 g J) 0,03203 g SO_2. Die Rechnung ergibt, daß diese Gewichtsmenge schwefliger Säure gleich ist 11,03 ccm SO_2 bei 0° und 760 mm. Angenommen nun, es seien 128 ccm Wasser ausgelaufen, so entsprechen diese einem gleichen Volumen durchgesaugten, durch die Jodlösung nicht absorbierbaren Gases. Im ganzen wurden demnach 128 + 11,03 = 139,03 ccm Röstgas angesaugt. Es sind also vorhanden Volumenprozente SO_2:

$$\frac{11{,}03 \times 100}{139{,}03} = 8 \text{ Proz.}$$

Folgende Tabelle macht diese Berechnung überflüssig:

Kubikzentimeter ausgeflossen. Wasser	Gehalt des Röstgases an Volumproz. SO_2	Kubikzentimeter ausgefloss. Wasser	Gehalt des Röstgases an Volumproz. SO_2
82	12	128	8
86	11,5	138	7,5
90	11	148	7
95	10,5	160	6,5
100	10	175	6
106	9,5	192	5,5
113	9	212	5
120	8,5		

Hierbei ist keine Rücksicht auf Temperatur und Barometerstand genommen; will man diese beobachten, so reduziert man das abgelesene Volumen auf 0° und 760 mm (z. B. nach den Tabellen No. VI bis VIII) und sucht es dann in obiger Tabelle auf. (Die Addition der 11 ccm ist beim Gebrauch der Tabelle nicht mehr erforderlich.)

Die Reichsche Methode ist selbstverständlich nur bei Gegenwart geringer Mengen von Stickstoffsäuren anwendbar. Man könnte sie daher nicht zur Bestimmung des SO_2-Gehaltes der aus dem Kammersysteme austretenden Gase anwenden, da hier die gebildete Jodwasserstoffsäure wieder oxydiert würde.

b) ***Bestimmung der Gesamtsäure*** ($SO_2 + SO_3$) ***nach Lunge.*** Hierzu dient derselbe Apparat, in welchem aber die Absorptionsflasche am besten mit einem Gaseintrittsrohre versehen ist, welches unten geschlossen und in dem unterhalb der Flüssigkeit befindlichen Teile mit vielen kleinen Öffnungen versehen ist, um den Gasstrom zu zerteilen (Fig. 105). Die Gase werden durch eine mit Phenolphtalein gefärbte Zehntel-Normalnatronlauge unter fortwährendem Schütteln der Flasche so lange durchgeleitet, bis die Farbe eben verschwunden ist. Die Gesamtsäure wird meist als Schwefeldioxyd berechnet, wozu die unter a) gegebene Tabelle benutzt werden kann. (Nähere Beschreibung und Belege bei Lunge, Zsch. f. angew. Ch. 1890, 563.)

In beiden Fällen (a und b) kann unter Umständen durch arsenige Säure, die sich im Absaugerohr ansammelt, ein Fehler begangen werden, gegen den man sich durch Filtrieren des Gases durch Asbest schützen kann.

Die von mir nicht nur für diesen Zweck, sondern auch für die Reichsche Probe benutzte Absorptionsflasche zeigt Fig. 105. Bei meinen Versuchen faßte sie 410 ccm und wurde beschickt mit 230 ccm Wasser, 10 ccm einer $^1/_{10}$ N.-Natronlauge und 3 Tropfen Phenolphtaleinlösung. Das Durchsaugen des Gases wurde nicht in der sonst vorgeschriebenen Weise ohne Absetzen vorgenommen, sondern vielmehr nach Durchsaugen einer gewissen Menge, welche jedenfalls weit geringer als der freie Raum der Flasche war, innegehalten, etwa $^1/_2$ Minute geschüttelt, wieder mehr Gas durchgesogen, u. s. f. Namentlich zuletzt ist längeres Schütteln notwendig, um zu beobachten, ob noch eine Spur von Rosafärbung vorhanden ist, wozu man sich am besten einer weißen Unterlage bedient.

Im englischen Inspektionsberichte für Sodafabriken No. 34 (1897) S. 22 ist eine Absorptionsflasche beschrieben, welche auch für die schlimmsten Fälle, nämlich bei der Behandlung von Säurenebeln, gute Dienste leistet, und die des Zusammenhanges wegen hier beschrieben werden möge, obwohl sie wegen der Anwendung von Kautschuk für Jodlösung gar nicht brauchbar ist, wohl aber für die Lungesche Probe,

für Salzsäuregase und viele andere Fälle. Das Gas tritt (Fig. 106, welche $^1/_2$ Naturgröße besitzt) durch das unten geschlossene, 8 mm weite, unten mit einigen kleinen Löchern versehene Rohr *a* zunächst in ein unten offenes Kugelrohr *b*, dessen obere Kugel mit kleinen Abschnitten eines Kautschukröhrchens angefüllt ist. Diese Kautschukringe werden durch den Gasstrom in Bewegung erhalten und das Gas wird dadurch in gründlichste Berührung mit der Absorptionsflüssigkeit gebracht. Es kommt hierbei auf die richtigen Abmessungen an. Die untere Öffnung von *b* hat einen Durchmesser von 6 mm, die untere Kugel einen solchen von 15 mm, die obere einen solchen von 18 mm; die obere Mündung, durch welche das Rohr *a* hindurchgeht, ist 13 mm weit. Aus *b* tritt das Gas in die Flüssigkeit durch einige kleine Löcher und schließlich aus der Flasche durch ein unten verengertes, oben zylindrisch erweitertes Rohr *c* aus; der untere, engere Teil ist ebenfalls mit Kautschukringen, der weitere obere Teil mit Glaswolle gefüllt. Bei der Verwendung zur Absorption von Säuredämpfen wird das Ausgangsrohr mit durch Methylorange gefärbtem Wasser benetzt erhalten und dient dadurch als Index für die vollständige Absorption in der Flasche selbst.

Fig. 105.

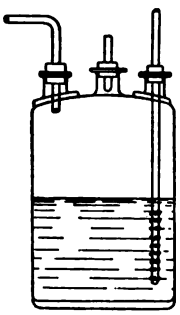


Fig. 106.

Ich habe (Zsch. angew. Chem. 1890, 567) auch die Anregung gemacht, den Gehalt der Röstgase an Säuren durch ihr spezifisches Gewicht zu ermitteln, was man sogar zu einer kontinuierlichen graphischen Kontrolle des Röstprozesses ausbilden könnte. Unterschiede von 1 Vol.-Proz. SO_2 würden sich in der zweiten, solche von 0,1 Proz. SO_2 in der dritten Dezimale der Gasdichte zeigen. Man könnte dies vielleicht durch eine Umbildung der bekannten Luxschen Gaswage erreichen, die freilich in ihrer jetzigen Gestalt nicht für die Behandlung von sauren Gasen geeignet ist, oder mit Hilfe des Verfahrens von Friedrich C. G. Müller zur Bestimmung von Gasdichten (ebend. 1890, 513). Auch der bekannte „Ados"-Apparat zur Untersuchung von Rauchgasen könnte hier verwendet werden. Dieser Vorschlag scheint aber bis jetzt nirgends zur Durchführung gelangt zu sein.

III. Endprodukte.

Als solche können in diesem Abschnitt betrachtet werden: erstens Lösungen von schwefliger Säure in Wasser, die wohl selten in den Handel kommen, aber doch als Zwischenprodukt in manchen Fabrikationen erzeugt werden, z. B. bei der Darstellung von flüssigem Schwefeldioxyd nach Schröder und Hänisch; zweitens flüssiges, wasserfreies Schwefeldioxyd; drittens die „Sulfitlauge" der Zellulosefabriken, d. h. eine Lösung von Calcium- oder Magnesiumsulfit in wässeriger schwefliger Säure, mit mehr oder weniger Schwefelsäure.

Lösungen von Schwefliger Säure. Die Bestimmung der freien (oder als Bisulfit vorhandenen) schwefligen Säure kann auf acidimetrischem Wege durch Titrieren mit Normallauge erfolgen, wobei man berücksichtigen muß, daß von den gewöhnlichen Indikatoren Lackmus gar nicht verwendbar ist, daß Phenolphtalein den Umschlag in rot bei Bildung des normalen Salzes Na_2SO_3 und Methylorange den Umschlag in gelb bei Bildung des sauren Salzes $NaHSO_3$ zeigt (vgl. S. 299). Bei Abwesenheit anderer Säuren (z. B. der durch Chlorbaryum in salzsaurer Lösung nachzuweisenden Schwefelsäure) wird also jedes ccm $^1/_1$ N.-Lauge in Lösungen von schwefliger Säure 0,03203 g SO_2 mit Phenolphtalein, oder 0,06406 g SO_2 mit Methylorange anzeigen. Ist freie Schwefelsäure oder eine andere starke Mineralsäure vorhanden, so kann man die schweflige Säure neben dieser bestimmen, indem man eine Probe mit Methylorange, die andere mit Phenolphtalein titriert. Bei Anwendung der ersteren wird man weniger Lauge als bei der des letzteren brauchen, wie aus dem oben erwähnten Verhalten beider Indikatoren gegen schweflige Säure hervorgeht. Der Unterschied der bei beiden Titrationen verbrauchten ccm Lauge, multipliziert mit 0,06406, gibt die Menge der freien SO_2 in Gramm an; der Rest von Lauge entspricht der freien starken Mineralsäure.

Eine andere Prüfung auf freie schweflige Säure neben anderen freien, aber nicht reduzierenden Säuren geschieht durch Einlaufenlassen in Jodlösung, wobei die S. 134 angegebenen Vorsichtsmaßregeln beobachtet werden müssen. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung zeigt 0,003203 SO_2 an. Hierbei muß man nie übersehen, daß man zur Verdünnung immer luftfreies Wasser anwenden muß.

Reine Lösungen von schwefliger Säure in Wasser können auch durch das spezifische Gewicht untersucht werden, worüber Näheres in Lunges Sodaindustrie, 3. Aufl., I, 126. Wir geben hier nur die Tabelle von Giles und Shearer (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, 503).

Spez. Gew.			Proz. SO_2	Spez. Gew.			Proz. SO_2
1,0051	bei	15,5°	0,99	1,0399	bei	15,5°	8,08
1,0102	-	-	2,05	1,0438	-	-	8,68
1,0148	-	-	2,87	1,0492	-	-	9,80
1,0204	-	-	4,04	1,0541	-	-	10,75
1,0252	-	-	4,99	1,0597	-	12,5°	11,65
1,0297	-	-	5,89	1,0668	-	11°	13,09
1,0353	-	-	7,01				

Genau in derselben Weise wie Lösungen von schwefliger Säure kann man flüssiges Schwefeldioxyd prüfen, das nach No. 62 der Papierzeitung von 1892 manchmal 20 Proz. Schwefelsäure enthalten soll.

Eigenschaften des flüssigen Schwefeldioxyds[1]):

	bei 0°	15°	30°	
Spez. Gewicht	1,434	1,391	1,349	
Dampfdruck .	1,5	2,7	4,5	Atmosph.

1 kg entspricht bei 0° und 760 mm Druck einem Gasvolum von 348 l. Kritische Temperatur 155,4°. Kritischer Druck 78,9°. Siedpunkt bei 760 mm Druck — 10°. Schmelzpunkt — 79°.

Transportbedingungen auf deutschen Eisenbahnen: Für 1 kg Füllung erforderlicher Gefäßraum 0,8 l. Amtliche Prüfung des Transportzylinders auf 30 Atm. Druck; Druckprobe jedes Jahr zu wiederholen.

In Sulfiten (festen oder in Lösung) kann man die als Na_2SO_3 vorhandene neben der Bisulfitsäure (halbfreien Säure) in folgender Weise bestimmen: das gesamte SO_2 durch Titrieren mit Jod, das als Bisulfit vorhandene durch Titrieren einer anderen Probe mit Natronlauge und Phenolphtalein ($NaHSO_3 + NaOH = Na_2SO_3$). 1 ccm N.-Natron zeigt dann 0,03203 SO_2 als „Bisulfitsäure“ (halbfreie schweflige Säure).

Wenn in einer Lösung noch mehr SO_2 als im Bisulfit vorkommt, so titriert man zuerst mit N.-Natron und Methylorange, bis das Rot eben verschwindet, setzt Phenolphtalein zu und titriert weiter mit N.-Natron, bis Rötung eintritt. Die mit Methylorange gebrauchte Menge x zeigt pro ccm der Lauge 0,06406 g SO_2 im freien Zustande; die beim Weitertitrieren mit Phenolphtalein neu gebrauchten ccm y zeigen pro ccm 0,06406 g SO_2 im gebundenen Zustande als $NaHSO_3$, also halb so viel = 0,03203 g „halbfreie“ schweflige Säure.

---

[1]) Nach A. Lange, Taschenb. d. Berl. Bezirksvereins deutscher Chemiker für 1898/99, S. 82.

Laugen für die Fabrikation von Sulfitzellulose.

In diesen wird bestimmt:

1. Gesamtgehalt an schwefliger Säure. Man läßt die Sulfitlösung, die gewöhnlich etwa 50 g SO_2 pro Liter enthält, und die man zweckmäßig vorher auf die Hälfte verdünnt, aus einer Bürette in 25 ccm angesäuerte $^1/_{10}$ N.-Jodlösung fließen, bis Entfärbung eintritt (vgl. S. 134). Die angewendete Jodlösung oxydiert 0,080075 g SO_2, folglich ist so viel SO_2 in der verbrauchten Menge von Sulfitlauge im freien und gebundenen Zustande zusammen enthalten.

2. Gehalt an halbfreier und freier schwefliger Säure, d. h. dem SO_2, das über die zur Bildung von $CaSO_3$ hinaus erforderliche Menge vorhanden ist, und welches im halbfreien Zustande als Bisulfit oder noch darüber hinaus als in der Lauge aufgelöstes freies Schwefeldioxyd anzunehmen ist. Man ermittelt diesen Betrag durch Titration mit Normalnatron unter Anwendung von Phenolpthalein als Indikator. Jedes ccm N.-Natron zeigt 0,03203 g SO_2 im halbfreien oder freien Zustande an.

Salpetersäurefabrikation.

Von den Ausgangsmaterialien derselben wird die Schwefelsäure in einem besonderen Abschnitte beschrieben. Allerdings werden hier auch vielfach Abfallsäuren von der Fabrikation von Nitrobenzol, Nitroglyzerin, Pyroxylin etc. angewendet, deren Prüfung ebenfalls bei dem Abschnitte Schwefelsäure zu suchen ist. Wir behandeln also hier nur den Chilisalpeter.

Chilisalpeter.

Der Chilisalpeter soll mindestens 95 Proz., bessere Sorten 96 bis 98 Proz. Natriumnitrat enthalten. Daneben kommen vor: Kaliumnitrat (nach Lunge, Ch. Ind. 1886, 269; ferner Hagen, Chem.-Ztg. 1891, 1528; vgl. auch Zsch. f. angew. Chem. 1893, S. 495 und 698) zuweilen bis 9 Proz., Chlornatrium, Natriumsulfat, Natriumjodat, Natriumperchlorat, Unlösliches; ausnahmsweise Soda, Bittersalz, Salze schwerer Metalle.

Von diesen Substanzen wird man qualitativ meist nur auf folgende fahnden:

Kali ist nachzuweisen durch Platinchlorid.

Jodsaures Salz. Nach Beckurts (Pharm. Centr. 1886, 233) säuert man die Lösung mit Salpetersäure an und versetzt mit Jodkalium-

stärkelösung, was noch $^1/_{100}$ mg Jodsäure in 1 g Salpeter nachweisen soll. Oder man reduziert die Jodsäure mit Zink, macht das Jod durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure frei, verdünnt und schüttelt mit Schwefelkohlenstoff aus, der das Jod mit rosenroter Farbe aufnimmt.

Brom würde bei der gleichen Farbe den Schwefelkohlenstoff gelb bis rotgelb färben.

Perchlorat (auf das man zuerst durch Beckurts, Fischers Jahresb. 1886, 305, und dann später sehr häufig aufmerksam gemacht worden ist) findet man nach van Breukeleeven (Chem. Cbl. 1898, I, 960) am leichtesten auf mikrochemischem Wege, durch Zusatz von ein wenig Rubidiumchlorid zu einigen Tropfen einer konzentrierten, filtrierten Lösung, die sich auf einem Objektträger befinden. Man färbt die Flüssigkeit mit Kaliumpermanganat weinrot und verdunstet, bis einzelne Kryställchen entstehen, worauf man unter dem Mikroskop beobachtet, ob neben den farblosen Salpeterkryställchen auch rotviolette Krystalle des Rubidiumperchlorats auftreten. H. Fresenius und Bayerlein (Zsch. anal. Chem. **37**, 501) empfehlen dieselbe Methode.

Technische Salpeterprobe.

Im Großhandel mit Chilisalpeter hat sich eine indirekte Methode ausgebildet, nach der bis auf die neueste Zeit der gesamte in Hamburg und England zum Verkauf kommende Salpeter untersucht wurde und großenteils noch wird. Hierbei bestimmt man nur, wie unten angegeben, den Gehalt an Feuchtigkeit, Chlornatrium, Natriumsulfat und in Wasser Unlöslichem, was man zusammen als „Refraktion“ bezeichnet, und nimmt an, daß der Rest wirkliches Natriumnitrat sei. Diese Methode[1]) kann in keiner Weise als eine richtige angesehen werden und kann sogar zu ziemlich groben Täuschungen führen.

Beispielsweise wird hierbei ein Gehalt an Kaliumnitrat ganz übersehen, der (vgl. a. v. S.) selbst im raffinierten Salpeter mehrere Prozente betragen kann. Nun spielt aber für die Zwecke, für welche der Natronsalpeter Verwendung findet (Herstellung von Salpetersäure, von Sprengstoffen etc.), sein höherer Stickstoffgehalt gegenüber dem der Kaliverbindung die Hauptrolle, und es kann dem Fabrikanten durchaus nicht gleichgültig sein, ob er beispielsweise an Stelle von 9 Proz. Natriumnitrat 9 Proz. Kaliumnitrat erhält, oder ob eine Ware, die nach den auf die „Refraktion“ gegründeten Angaben des Handelschemikers 96—97 Proz. salpetersaures Natron enthält, mit dem Nitrometer untersucht nur einen Gehalt von 94—95 Proz. anzeigt. Ebenso wird bei der „Refraktionsmethode“ auch das Perchlorat als Nitrat verrechnet.

[1]) Vgl. darüber Alberti und Hempel, Zsch. angew. Ch. 1892, 101.

Vollständige Analyse mit Ausnahme der Nitrat- und Perchlorat-Bestimmung.

a) ***Feuchtigkeit.*** Von einer gut durchgemischten, fein zerriebenen größeren Probe werden 0,8000 g in einem Platintiegel abgewogen und über einer ganz kleinen Flamme vorsichtig erwärmt, so daß der Salpeter eben schmilzt. Bei genügender Übung trifft man diesen Punkt sehr genau, ohne daß man nötig hat, die Temperatur dabei zu beobachten. Man läßt im Exsikkator erkalten und wägt. Das Erhitzen wird bei gleicher Temperatur wiederholt, um sich von der Gewichtskonstanz zu überzeugen.

Oder man trocknet 10 g Chilisalpeter bei ca. 130° im Luftbade bis zum konstanten Gewichte.

b) ***In Wasser Unlösliches.*** 50 g Chilisalpeter werden im Becherglase abgewogen, auf einer mindestens 0,05 g noch scharf anzeigenden Wage. Man löst in Wasser und filtriert durch ein Filter, welches durch ein genau gleich schweres zweites Filter (S. 34) tariert wurde. Der ausgewaschene Rückstand wird gleichzeitig mit dem Tarafilter getrocknet.

Läßt das äußere Aussehen des Filterrückstandes erheblichere Mengen organischer Substanz erkennen, so verbrennt man Filter samt Unlöslichem, um annähernd den Gehalt an ersterer zu erfahren. Das vorherige Trocknen des Rückstandes nimmt man alsdann besser bei einer höheren Temperatur, z. B. ca. 120—130° vor, weil sonst an und für sich stets eine geringe Differenz zwischen der Wägung des bei 100° getrockneten und des geglühten — auch ganz von organischen Substanzen freien — Rückstandes sich ergeben wird.

c) ***Bestimmung des Chlors, der Schwefelsäure, des Kalkes, der Magnesia und des Natrons.*** Man löst 5 g auf einem über einer 500 ccm-Flasche stehenden Filter durch Aufgießen von siedendem Wasser; nach dem Auswaschen bleibt etwa vorhandener Sand auf dem Filter zurück und wird nach dem Verbrennen des Filters gewogen. Das Filtrat wird nach dem Erkalten auf 500 ccm gebracht; von diesen werden 50 ccm verwendet, um durch Titrieren oder Ausfällen mit Silberlösung nach S. 141 f. den Chlorgehalt zu ermitteln, nach welchem man das Chlornatrium berechnet. Weitere 50 ccm werden siedend heiß mit Chlorbaryum versetzt, der dabei sich abscheidende schwefelsaure Baryt gesammelt, gewogen und als schwefelsaurer Kalk berechnet. Zur Bestimmung des Kalkes und der Magnesia werden 20 g Salpeter in 1000 ccm siedenden Wassers gelöst, der Kalk durch oxalsaures Ammoniak, die Magnesia durch phosphorsaures Ammoniak in 500 ccm dieser Lösung bestimmt. Das Natron ergibt sich nach Bestimmung aller übrigen Be-

standteile entweder gleich durch Rechnung oder auf die Weise, daß man 100 ccm der Lösung von 20 g Salpeter in 1000 ccm Wasser mit Schwefelsäure versetzt, zur Trockne eindampft, den Rückstand glüht, bis das Gewicht des geglühten Rückstandes konstant bleibt. Aus dem schwefelsauren Natron wird nach Abzug des schwefelsauren Calcium und Magnesiums die Menge des Natrons berechnet. Falls Kali vorhanden, wird natürlich auch dieses abgerechnet.

d) ***Bestimmung des Kalis.*** Diese geschah früher durch Umwandlung in Sulfat und „indirekte Analyse", was aber gerade bei so kleinen Mengen des einen der Bestandteile ganz unsichere Resultate ergibt.

Weitaus genauer ist die Bestimmung des Kalis durch mehrmaliges Eindampfen des Salpeters mit konzentrierter Salzsäure und Fällung mit Platinchlorid, wie im Abschnitt „Kalisalze" beschrieben.

Man verrechnet das Kali als Kaliumnitrat, worin 100 T. äquivalent mit 84,09 T. $NaNO_3$ sind.

Die Nitratbestimmung.

Es kann nicht Zweck dieses Werkes sein, alle (sehr ungleichwertigen) Methoden, welche für die Bestimmung der Salpetersäure im Salpeter vorgeschlagen wurden, hier zu beschreiben oder auch nur vollzählig zu zitieren. Die nachfolgende Aufstellung (wesentlich nach Böckmann, mit einigen Zusätzen aus neuester Zeit) soll also nur einen Überblick gewähren, ohne auf Vollständigkeit irgendwie Anspruch zu erheben.

I. Reduktionsmethoden zu Stickoxyd.

A. Messen des Stickoxydes.

1. Nitrometrische Methode von Lunge (Literatur S. 150); siehe S. 316.
2. Methode Schlösing-Grandeau (Agrikulturchem. Analyse S. 31), verbessert von P. Wagner (Chem.-Ztg. 1883, 1710; 1884, No. 37) (siehe S. 318).

B. Titrimetrische Bestimmung des zu Salpetersäure mit H_2O_2 oxydierten Stickoxydes.

Methode von Wilfahrth (Zsch. anal. Ch. 1888, 411).

C. Reduktion durch Eisenoxydulsalz und Rücktitrieren mit Chamäleon.

Methode von Pelouze und Fresenius.

II. Alkalische Reduktionsmethoden zu Ammoniak.

Es gibt viele Formen dieser Methode; wir erwähnen nur:

1. Methode von Stutzer (Zsch. angew. Ch. 1890, 695). Reduktion durch Natronlauge und Aluminiumdraht. Nur das nach dem alten Verfahren dargestellte, heut gar nicht mehr im Handel vorkommende Aluminium soll hierzu brauchbar sein.
2. Methode von Sievert[1]) (Reduktion mit staubfeinem Zink- und Eisenpulver in alkoholischer Kalilösung).

III. Saure Reduktionsmethoden zu Ammoniak.

1. Methode von Ulsch (Ch. Cbl. 1890, II, 926; Zsch. angew. Ch. 1891, 241). (Reduktion durch Ferrum hydrog. reductum und verdünnte Schwefelsäure unter Abdestillieren des Ammoniaks aus der mit Natronlauge alkalisch gemachten Flüssigkeit. Beschreibung der Methode S. 310.)
2. Methode von Schmitt (Reduktion durch Eisessig und ein Gemisch von Zink- und Eisenstaub; Ch.-Ztg. 1890, 1410; Zsch. angew. Ch. 1891, 240).
3. Die Hildesheimer Modifikation[2]) der Methode von Jodlbauer (Reduktion durch Phenolsulfonsäure, Zinkstaub und Quecksilber).
4. Försters Methode (Reduktion durch Sulfosalizylsäure, Natriumthiosulfat und Quecksilber; Ch.-Ztg. 1889, No. 15; 1890, S. 1674).
5. Ulschs Methode unter Anwendung von Elektrolyse (Zsch. f. Elektrochem. **3**, 546).

IV. Reduktion zu salpetriger Säure.

Gantter bewirkt dies durch phosphorige Säure und bestimmt den beim Erhitzen des Ammoniumnitrits entstehenden Stickstoff (Zsch. anal. Ch. **34**, 25).

V. Bestimmung der Salpetersäure durch Ermittelung des Wasserstoffdefizits.

Methode von Ulsch. (Man läßt eine bestimmte Menge Schwefelsäure einmal auf stark verkupfertes Eisen allein, das andere Mal auf dieses und die Nitratlösung einwirken und mißt in beiden Fällen den entwickelten Wasserstoff im Nitrometer; Zsch. anal. Ch. 1891, 175.)

[1]) Die Art der Ausführung der Sievertschen Methode an der Versuchsstation Münster ist von Fricke (Zsch. angew. Ch. 1891, 240) beschrieben worden.

[2]) Von Sullwald in Chem.-Ztg. 1890, 1674 beschrieben.

VI. Zersetzung mit Salzsäure.

1. Methode von Förster. (3 maliges Abdampfen von 2—3 g bei 150° getrocknetem Salpeter mit 25 ccm 19 proz. Salzsäure im geräumigen Porzellantiegel auf dem Wasserbade und Wägung des bei 150° getrockneten Chlorides. Stickstoff = hierbei sich ergebendem Gewichtsverlust des trockenen Salpeters × 0,5283; Ch.-Ztg. 1890, 509.)
2. Methode von Gowan. (Zersetzen mit Salzsäure und Auffangen des entstehenden NO Cl und Cl in Jodkalium [Ch. News **63**, 245; Zsch. angew. Ch. 1891, 557]

$$HNO_3 + 3\,HCl = Cl_2 + NO\,Cl + H_2O \,.\, 1\,HNO_3 = 3\,Cl.)$$

3. Methode von Bohlig. (Zersetzen mit Schwefelsäure und Salzsäure, Absorption des frei werdenden Chlors durch Ferrocyankalium und Rücktitrieren mit Chamäleon; Zsch. anal. Ch. **89**, 498.)

VII. Glühmethoden.

1. Chromat-Methode
2. Quarz-Methode

} siehe weiter unten.

VIII. Verbrennungsmethoden mit Natronkalk und sonstigen Zusätzen (analog der Will-Varrentrappschen Methode).

1. Methode von Arnold (Glühen mit Natronkalk, Natriumthiosulfat und Natriumformiat; Chem.-Ztg. 1885, 715).
2. Methode von Houzeau (Glühen mit Natronkalk, Natriumthiosulfat und Natriumacetat; ebend. 1885, 998).
3. Methode von Boyer (Glühen mit Natronkalk, Calciumoxalat und Schwefel; Compt. rend. 1891, 503).

Die außerordentliche Wichtigkeit einer genauen Gehaltsermittelung des Chilisalpeters für Industrie und Agrikulturchemie veranlaßte uns zu dieser wenigstens summarischen Aufzählung der bekannteren Methoden für diesen Zweck. Nähere Besprechung finden im folgenden der Reihe nach die Methode von Ulsch, die nitrometrische Methode von Lunge, das von Wagner verbesserte Verfahren von Schlösing-Grandeau, die Chromat- und die Quarz-Glüh-Methode.

Nähere Beschreibung der Hauptmethoden.

a) Methode von Ulsch, modifiziert von Böckmann.

Die Modifikationen beziehen sich auf die Größe des Reduktionskolbens (welcher zugleich auch Destillationskolben ist), auf intensivere Luftkühlung und Fortfall aller sonstigen Kühlung bei der Destillation, auf Wegfall der das Mitreißen von alkalischer Flüssigkeit in das Destillat

verhütenden besonderen Kugelröhre, auf Wegfall des Zurücktitrierens, auf Art des Absorptionsgefäßes, auf die Menge des Absorptionsmediums, auf die Stärke der zum Titrieren verwendeten Schwefelsäure und endlich auf die Verdoppelung der von Ulsch resp. Fricke angewendeten Menge Substanz, Zersetzungsschwefelsäure, Eisenpulver und Natronlauge, wie solches von Alberti und Hempel (Zsch. angew. Ch. 1891, 398) bereits früher empfohlen wurde. Der Kern der Ulschschen Methode bleibt hierbei völlig unverändert.

Zunächst hat man zu bereiten: 1. verdünnte Schwefelsäure (durch Mischen von 2 Vol. Wasser mit 1 Vol. konz. Schwefelsäure); 2. Natronlauge von 1,25 spez. Gewicht aus völlig stickstofffreiem Natronhydrat; $^1/_5$ Normalschwefelsäure oder auch $^1/_5$ Normalsalzsäure, deren Darstellung S. 102 ff. beschrieben ist.

Sodann werden von den gut durchgemischten und im Porzellanmörser noch etwas zerriebenen Durchschnittsproben der verschiedenen zu analysierenden Salpetermuster je 20 000 g abgewogen, zu 1000 ccm aufgelöst und hiervon 50 ccm (= 1,000 g Salpeter) in einen runden, geräumigen Glaskolben von gut 1 Liter Inhalt (bis zum Halse) fließen gelassen. Die Länge des Kolbenhalses betrage gut 10, seine lichte Weite etwa $2^3/_4$ bis 3 cm. Hierauf gibt man zunächst je 1 g Ferrum hydrog. reductum und dann 20 ccm der verdünnten Schwefelsäure (1 : 2) in die einzelnen Kolben und setzt auf jeden Kolben der besseren Vorsicht halber einen gewöhnlichen Glastrichter. Unbedingt nötig ist das Aufsetzen dieser Trichter aber nicht, da bei den gewählten Dimensionen der Kolben ein Verlust durch Verspritzen bei lebhafterer Gasentwicklung völlig ausgeschlossen ist. Man stellt nun zur Unterstützung der Gasentwicklung, wenn diese nicht oder nicht mehr lebhaft genug ist, die Kolben auf Asbestplatten und erwärmt bei mäßiger Flamme, so daß nach etwa 4 Minuten die Flüssigkeit in ruhiges Sieden kommt; dieses unterhält man noch etwa 6 Minuten, worauf die Reduktion beendet ist.

Man läßt nun, falls man die Trichter aufgesetzt hatte, zuerst ein wenig abkühlen, damit das durch die Trichter eingegossene Wasser erstere nicht zerspringen mache, läßt alsdann etwa 150 ccm Wasser zufließen und übersättigt mit 50 ccm der oben genannten Natronlauge. Hierauf spült man noch mittels der Spritzflasche, indem man den Kolben rasch im Kreise dreht, alles etwa an der oberen inneren Wandung Hängende zur etwas dicklich gewordenen Flüssigkeit hinab. Man gibt nun in jeden Kolben einige Körnchen Zinkpulver hinzu und stellt den einfachen Destillationsapparat wie folgt zusammen. Der Destillationskolben kommt auf einen gewöhnlichen, mit Asbestplatte bedeckten Dreifuß und wird geschlossen durch einen vollkommen dicht sitzenden Kautschukstopfen, durch den das in gewöhnlicher Weise gebogene Gasabführungsrohr

führt[1]). Der im Stopfen senkrecht sitzende Teil dieses Glasrohres hat eine Länge von 14—15 cm, wovon über den Stopfen gut 10—12 cm herausragen; der nach abwärts zum Absorptionsgefäß gebogene Teil dieses Rohres hat eine Länge von etwa 7 cm. Man dreht (wegen der bedeutenden Länge des in die Absorptionsschüssel tauchenden zweiten Rohres) dieses Gasabführungsrohr nicht rechtwinklig zu dem Absorptionsgefäß, sondern parallel zu ihm laufend und verbindet mittels eines ca. 10 cm langen Stückes Kautschukschlauches mit diesem Rohre (und zwar so, daß unter dem Kautschuk Rohr an Rohr unmittelbar stößt) das in die Absorptionsschüssel tauchende Rohr, das zunächst etwa auf eine Länge von 7 cm die geradlinige Fortsetzung des abwärts gebogenen Teiles des Gasabführungsrohres bildet, um dann in rechtwinkligem Bogen 50—60 cm lang in die Absorptionsschüssel geführt zu werden. Letztere ist eine gewöhnliche irdene Schüssel von etwa 800 ccm Kapazität, die mit $^1/_4$ Liter destilliertem Wasser beschickt wird. In dieses Wasser gibt man etwa 2 Tropfen ziemlich konzentrierter Lackmustinktur. Die Flüssigkeit muß ziemlich schwach, aber deutlich blau gefärbt sein. Nun setzt man aus der über der Absorptionsschüssel stehenden Bürette vorsichtig einen Tropfen der titrierten Schwefelsäure hinzu und prüft mit empfindlichem Lackmuspapier (S. 94) auf neutrale Reaktion der Flüssigkeit. Ist diese event. unter Zusatz eines weiteren kleinen Tropfens erreicht, so stellt man die Säure in der Bürette genau auf Null und beginnt sofort auf den Asbestplatten das Erwärmen des durch ausgeschiedenes Eisenoxydul- und Eisenoxydhydrat grünbraun gefärbten, etwas dickflüssigen, aber absolut ruhig, ohne Stoßen destillierenden Kolbeninhaltes. Ein Chemiker oder Gehilfe kann sehr gut 4 solcher Destillationen gleichzeitig ausführen und (mit Einschluß des zeitweise notwendigen erneuten Zufließenlassens von Säure aus den Büretten) scharf überwachen. Ist der Gehalt an Salpeter (wie bei technischen Betriebsanalysen) im voraus dem Analysierenden ziemlich genau bekannt, so daß man gut 90 Proz. sämtlicher zu verbrauchender titrierter Schwefelsäure von Anfang an aus der Bürette hinzufließen lassen kann, so kann man auch 6 Destillationen gleichzeitig in Angriff nehmen[2]).

Sowie nun bei der Destillation die saure Flüssigkeit durch das Ammoniak jeweils wieder neutralisiert ist, verrät sich das neu hinzu-

---

[1]) Dem ich doch jedenfalls eine kugelförmige Erweiterung über dem Stopfen gebe. G. L.

[2]) Der „Absorptionsschüssel" von Böckmann ziehe ich denn doch eine Peligotsche oder anderweitige Vorlage von solcher Art vor, daß das Gaseinführungsrohr nicht in die Absorptionssäure taucht, und daß deren Zurücksteigen ausgeschlossen ist; z. B. die auf S. 315 gezeigte. G. L.

strömende Ammoniak auf das schärfste durch bläuliche Gasstreifen, die an der Ausmündungsstelle des Rohres in der rötlichen Absorptionsflüssigkeit in die Höhe steigen und letztere, wenn nicht neue Säure aus der Bürette hinzugelassen wird, bald schwach bläulich-rötlich färben. Doch auch dann ist noch absolut keine Gefahr für Ammoniakverlust, wenn man nur sofort jetzt für neuen Säurezufluß sorgt, wobei man stets durch Prüfung mittels empfindlichen Lackmuspapieres die Reaktion möglichst neutral hält. Gegen das Ende erwärmt sich die Flüssigkeit in der Absorptionsschüssel merklich, ohne daß man deshalb die geringste Besorgnis wegen Verlust von Ammoniak haben müßte. Wenn schließlich einige Minuten lang kein weiterer Zufluß von titrierter Schwefelsäure aus der Bürette nötig war, so nimmt man das Glasrohr aus dem Absorptionsgefäß heraus, überzeugt sich durch den Geruch davon, daß der Wasserdampf vollständig frei von Ammoniak ist, und unterbricht die Destillation.

Da bei den angegebenen Dimensionen des Destillationskolbens der siedende Flüssigkeitsspiegel sich ca. 18 cm unter dem Gasabführungsrohr befindet, so entfällt jede Gefahr des Mitgerissenwerdens von alkalischer Flüssigkeit. Wie man sich leicht durch Prüfung mit empfindlichem Lackmuspapier nach beendeter Destillation überzeugen kann, zeigen die an dem inneren Röhrenende des Stopfens kondensierten Wassertropfen stets neutrale Reaktion.

Bei Anwendung von $^1/_5$ N.-Schwefel- oder Salzsäure entspricht jedes ccm derselben 0,01702 g $NaNO_3$, 0,02024 g KNO_3, 0,01081 N_2O_5 oder 0,01261 HNO_3. 1 g reines Natriumnitrat braucht also 58,75 ccm der $^1/_5$ N.-Säure.

Böckmann empfiehlt die Anwendung von in $^1/_{10}$ ccm geteilten Büretten von 100 ccm, die aber eine höchst unbequeme Länge haben müßten; und ganz unausführbar wäre sein Vorschlag, sie gar in $^1/_{20}$ ccm einzuteilen. Man möge die übrigen Bestimmungen (Refraktionsgrade und event. Kalibestimmung) vor der Stickstoffbestimmung machen, um auf alle Fälle vor einem größeren Irrtum in Abschätzung der nötigen titrierten Schwefelsäure bewahrt zu bleiben. Hat man dann sicher über 50 ccm titrierter Säure zu verbrauchen, so läßt man eine ganze Bürettenfüllung von 50 ccm vor Beginn der Destillation in die Absorptionsschüssel fließen, füllt von neuem auf Null auf und beginnt dann den Versuch.

Man hat für diesen Versuch mindestens auf 0,05 ccm, besser auf 0,025 ccm genau abzulesen. Der Gesamtfehler wird dann, selbstverständlich unter Anwendung der größten Sorgfalt, nicht über $\pm$ 0,1 Proz., des Salpeters betragen; aber nur bei größerer Übung wird dieser Grad von Genauigkeit erreicht werden.

Vogtherr (Chem.-Ztg. 1903, 988) empfiehlt für die Ausführung der Methode von Ulsch den im folgenden beschriebenen Apparat, der in erster Linie für die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl bestimmt war (wobei man die Digestion mit Schwefelsäure ohne Anwendung eines Abzuges und in demselben Apparate die Destillation des Ammoniaks vornimmt) und auch für Bestimmung von Ammoniak in Ammoniumsulfat und analoge Fälle dienen kann. Fig. 107 zeigt diesen Apparat.

Fig. 107.

Ein Jenenser Kjeldahl-Kolben von 500 ccm Inhalt ist oben mit einer luftdicht eingeschliffenen Glasglocke versehen, die in eine seitlich abfallende und dann senkrecht nach abwärts gebogene Glasröhre ausläuft. Die letztere ist durch einen Kork- oder Gummistopfen mit einer Glasbirne verbunden, deren unteres, offenes Ende in einen Kolben mündet, der die Absorptionsflüssigkeit enthält. Der lange Hals und die Glasglocke verhütet ein Überspritzen aus dem Entwickelungskolben, die Birne verhindert das Zurücksteigen der Absorptionsflüssigkeit, und Kork oder Kautschuk sind auf ein Minimum reduziert.

Eine Schattenseite dieser sonst sehr guten Methode ist es, daß das käufliche Ferrum hydrog. reductum nicht immer den nötigen Grad der Reinheit besitzt, wodurch nach Brandt (Chem.-Ztg. 1899, 22) Fehler bis zu 0,8 % entstehen können.

b) Nitrometrische Methode von Lunge.

Das Prinzip dieser Methode rührt ursprünglich von W. Crum her, wurde aber erst durch mein „Nitrometer" (S. 150 ff.) praktisch verwertbar und von mir nach allen Richtungen weiter ausgebaut. Es beruht darauf, daß Salpetersäure, salpetrige Säure und die Salze (und Ester) beider, bei Gegenwart von sehr viel überschüssiger Schwefelsäure in innige Berührung mit Quecksilber gebracht, ihren Stickstoff quantitativ als Stickoxyd abgeben, dessen Volum gemessen wird. Die Reaktion ist: $2\,HNO_3 + 3\,H_2SO_4 + 6\,Hg = 2\,NO + 3\,Hg_2SO_4 + 4\,H_2O$. Man benutzt dazu bei der Analyse von Salpeter das von mir speziell dazu konstruierte Kugelnitrometer, Fig. 45, S. 155. Weit besser aber ist es, die Operation der Zersetzung des Salpeters mit Quecksilber und Schwefelsäure in einem besonderen Schüttelgefäße vorzunehmen, wie es Fig. 58 S. 165 gezeigt ist, wo dann das Gas über trockenem Quecksilber zur Messung kommt. Man kann selbstverständlich auch in einem gewöhnlichen, einfachen Nitrometer arbeiten, muß aber dann Thermometer und Barometer beobachten und das Gasvolum auf Normalien reduzieren. Es ist also weit bequemer, das Gasvolumeter (S. 158 ff.) anzuwenden, welches das Gasvolum sofort im reduzierten Zustande angibt.

Wie sofort erhellen wird, wägt man für diese Methode nur ca. 0,35 g Salpeter ab[1]), und dies hat wohl mancherorts Bedenken dagegen hervorgerufen. Soweit sich diese auf die Genauigkeit der Bestimmung selbst beziehen, sind sie völlig unbegründet, denn da man über 100 ccm Gas bekommt und dieses mit Leichtigkeit auf 0,05 ccm, ja noch genauer ablesen kann, so gewährt die Methode an und für sich Sicherheit auf mindestens $^1/_{2000}$, d. h. mehr als irgend eine andere. Begründeter ist das Bedenken, daß eine richtige Durchschnittsprobe von nur 0,35 nicht gut direkt zu erreichen ist. Dieses Bedenken wird nach Mitteilung von Dr. J. Stroof dadurch beseitigt, daß man ca. 20 g Salpeter bei 110° trocknet, äußerst fein zerreibt, hieraus die genaue Durchschnittsprobe entnimmt und diese abermals bis zum konstanten Gewicht trocknet.

Wenn man mit dem Kugelnitrometer ohne Schüttelgefäß arbeitet, so geschieht dies wie folgt: Man bringt ein in oben beschriebener Art

[1]) Man muß so viel abwägen, daß bei der herrschenden Temperatur und Barometerstand das entwickelte Stickoxyd keinesfalls unter 100 ccm oder über 120 ccm beträgt.

sehr gut gemischtes, fein zerriebenes Muster in ein enges Wiegeröhrchen, welches bis zu einer Marke ca. 0,35 g hält, verkorkt das Röhrchen und wägt zurück. Dann schüttet man den Inhalt in ein inzwischen vorgerichtetes „Nitrometer für Salpeter", d. h. ein mindestens 130 ccm fassendes (S. 154), indem man die Substanz möglichst auf den Boden des Glasbechers bringt. Dabei muß der Dreiweghahn so stehen, daß seine Bohrungen weder nach oben, noch seitlich ausmünden. Man läßt nun ca. $^1/_2$ ccm Wasser einlaufen, wartet kurze Zeit, bis der Salpeter fast oder ganz zergangen ist, saugt die Lösung mit den Krystallen durch vorsichtiges Öffnen des Glashahns bei gesenktem Niveaurohr in das Innere des Meßrohrs, spült mit $^1/_2$ bis höchstens 1 ccm Wasser nach und läßt nun ca. 15 ccm konzentrierte reine Schwefelsäure nachlaufen. (Wenn man zu viel Wasser anwendet, d. h. mehr als höchstens im ganzen $1^1/_2$ ccm, so verdünnt sich die Schwefelsäure zu sehr, und es entsteht dann ein das genaue Ablesen verhindernder, längere Zeit bleibender Schaum, indem sich viel basisches Quecksilbersulfat ausscheidet.) Die Reaktion wird durch kräftiges Schütteln der sauren Lösung mit dem Quecksilber beendigt. Man stellt dabei das Niveaurohr schon vorläufig ziemlich richtig ein, um starke Druckdifferenzen und damit Gefahr einer Undichtheit des Hahnes zu vermeiden, und wartet mindestens $^1/_2$ Stunde zur Abkühlung. Jetzt stellt man definitiv ein, indem man für je $6^1/_2$ Teilstriche der Säureschicht im Meßrohr einen Teilstrich des Quecksilbers im Niveaurohr zugibt. Man liest das Gasvolum ab, überzeugt sich aber dann, ob es wirklich unter Atmosphärendruck steht, indem man einige Tropfen Schwefelsäure in den Becher gießt und diese, wie S. 153 beschrieben, durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes einfließen läßt.

Temperatur und Barometerstand werden zugleich abgelesen, das Gasvolum nach den Tabellen auf 0° und 760 mm Druck reduziert und dadurch x ccm NO erhalten. Jedes ccm NO entspricht 0,003789 g $NaNO_3$, das Ganze, dividiert durch das angewendete Gewicht a und multipliziert mit 100, gibt den Prozentgehalt, der also $= \frac{0{,}3789\ x}{a}$ ist.

Natürlich muß das Nitrometer wirklich richtig eingeteilt, also von dem Gebraucher oder einer der S. 41 erwähnten Prüfungsanstalten kontrolliert sein.

Bei diesem Verfahren kann man leicht Übereinstimmung der Resultate auf 0,2 % erreichen. Mit noch größerer Genauigkeit, bei einiger Übung sicher bis mindestens 0,1 %, arbeitet man bei Anwendung des besonderen Zersetzungsgefäßes, unter Überführung des Gases in das Gasmeßrohr, wie es S. 164 ff. beschrieben ist. Bei diesem Verfahren ist die Arbeit viel reinlicher; auch kann man mit mehreren Schüttelgefäßen zugleich arbeiten und die Gase zur Messung in ein und dasselbe Gasmeßrohr überführen.

Es ist kaum nötig zu sagen, daß bei Anwendung eines Gasvolumeters das Reduktionsrohr auf trockenes Gas eingestellt sein muß, oder aber, bei einem für feuchtes Gas eingestellten, so verfahren werden muß, wie S. 161 f. angegeben, am bequemsten also durch Einsaugen eines winzigen Wassertröpfchens in das Gasmeßrohr.

Baskerville und Miller hatten behauptet (Chem. Cbl. 1898, I, 85), daß Quecksilber von Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,84 bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von SO_2 angegriffen werde, was eine Ungenauigkeit in nitrometrischen Arbeiten hervorrufen würde. Die Grundlosigkeit dieses Einspruches wird von Pitman nachgewiesen (eb. S. 709) und später von den Obigen selbst zugegeben (eb. 1898, II, 89), indem sie nun sagen, daß eine Wirkung der angegebenen Art nur bei Säuren von 99% eintritt, aber nicht bei der allgemein in Laboratorien angewendeten Stärke von 94—95% H_2SO_4.

Der Einwurf, daß die Löslichkeit des Stickoxyds in der entstehenden Flüssigkeit einen merklichen Fehler hervorrufe, ist von mir widerlegt worden (Berl. Ber. 1885, 1391; 1886, 111; Chem. News **53**, 289).

c) Die Methode Schlösing-Grandeau-Wagner.

In ein Kochfläschchen von 250—300 ccm Inhalt, welches durch einen doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen geschlossen ist, reicht ein 15 ccm fassendes Trichterrohr mit Glashahn. Das untere, eng zugeschmolzene Ende dieses Rohres reicht in den Bauch des Kochfläschchens, nicht bis in die Flüssigkeit. Durch die zweite Öffnung des Stopfens geht ein Gasleitungsrohr, geeignet gebogen, bis in eine mit ausgekochtem Wasser versehene Glaswanne. Ein Gestell hält über der Wanne die Meßröhre, letztere zweckmäßig oben mit Glashahn versehen und von oben nach unten in $^1/_{10}$ ccm eingeteilt. In das Kochfläschchen bringt man nun 40 ccm Eisenchlorürlösung (400 g $FeCl_2$ auf 1 l) und ebenso viel ausgekochte Salzsäure (10% HCl). Man vertreibt nun durch anhaltendes Kochen und mit der Vorsorge, daß das Trichterrohr stets etwas Salzsäure enthält, die atmosphärische Luft aus dem Apparat. Ist dies in bekannter Weise geprüft, so bringt man das Gasleitungsrohr unter die Meßröhre und in das Trichterrohr 10 ccm einer Normal-Salpeterlösung, die im Liter genau 33 g reines salpetersaures Natron enthält. Der Glashahn wird nun so gestellt, daß die Normallösung langsam in die siedende Eisenlösung tropft. Ist dies bis auf einen kleinen Rest geschehen, so wird das Trichterrohr zweimal mit 10 proz. Salzsäure nachgespült und die Säure in gleicher Weise wie die Substanz tropfenweise in die siedende Eisenlösung gebracht. Findet keine Entbindung von Stickoxydgas mehr statt, so ist die Operation beendet. Es entstehen in

obigem Falle ca. 90 ccm Stickoxydgas. Die Meßröhre wird entfernt und sorgfältig mit untergehaltenem Wasserschälchen in einen entsprechend hohen Glaszylinder mit Wasser gebracht. Nun verfährt man mit einer zweiten Meßröhre und, ohne daß die Eisenlösung aufhört zu sieden, mit einem abgemessenen Teil der Lösung der zu untersuchenden Substanz in gleicher Weise, dann mit einer dritten, vierten u. s. f. Probe. Haben die in dem Kühlzylinder sich sammelnden Röhren dieselbe Temperatur erlangt, so liest man das Volumen Stickoxydgas mit Gleichstellung des äußeren und inneren Wasserniveaus ab. Einfache Umrechnung auf das aus der Normallösung gebildete Volumen Gas ergibt den Gehalt. In dieser Weise ausgeführt, ist die Methode sehr einfach und empfehlenswert, erfordert aber allerdings einiges Geschick des Analytikers.

Nach Liechti und Ritter (Zsch. anal. Chem. **42**, 1), welche die Schlösingsche Methode genau untersucht haben, gibt sie auch bei Gegenwart von organischen Substanzen (für welchen Fall sie ursprünglich ausgearbeitet war) sehr gute Resultate, was jedoch von Th. Pfeiffer (ebend. **42**, 612) bestritten wird.

d) Die Chromat- und die Quarz-Glühmethode.

Zu den zum Zweck der Feuchtigkeitsbestimmung (s. S. 308) entwässerten 0,8000 g Substanz werden ungefähr 3 g eines vorher geschmolzenen und nach dem Erkalten fein zerriebenen Gemenges gleicher Teile sauren und neutralen chromsauren Kalis gebracht, hierauf zunächst gelinde, dann stärker erhitzt, bis die Masse gleichmäßig schmilzt. Gewichtsverlust $= N_2O_5$. Hierbei dürfen keine kohlensauren Alkalien zugegen sein. Unter ähnlichen Verhältnissen kann man 2 g des Salzes mit der etwa 7 fachen Menge von geglühtem kohlensäurefreien Quarzsand oder Quarzpulver 2—4 Stunden erhitzen, so daß der Tiegel lebhaft glüht.

Pauli (Journ. Soc. Chem. Ind. 1897, 494) empfiehlt diese Methode, aber Alberti und Hempel (Zsch. angew. Chem. 1892, 103), wie die meisten anderen Chemiker, halten sie für nicht genügend zuverlässig. Bei Anwesenheit von Perchlorat läßt sie von vornherein im Stich.

Die Schlußfolgerungen von Alberti und Hempel, denen man vollkommen beistimmen kann, sind folgende:

1. Die zur Untersuchung von Chilisalpeter noch vielfach angewendete indirekte Differenzmethode (Bestimmung der Refraktionsgrade) muß vollständig aufgegeben werden. Sie liefert äußerst ungenaue Resultate, und vom Standpunkte des Chemikers aus ist ihre Anwendung nicht länger zu rechtfertigen.

2. Die direkten Bestimmungsmethoden des Stickstoffes im Chili-

salpeter mit dem Lungeschen Nitrometer, nach der von Wagner verbesserten Schlösing-Grandeauschen Methode und nach der Ulschschen Vorschrift geben genaue Resultate, und es ist die Einführung einer dieser Methoden anzustreben.

3. Bei denjenigen Chilisalpetern, welche für landwirtschaftliche Zwecke verwandt werden, ist im Attest nur der Gehalt an Stickstoff anzugeben, jedenfalls die unrichtige Umrechnung auf salpetersaures Natron nur in Ausnahmefällen unter Vorbehalt zu gestatten.

4. Für die Untersuchung von Chilisalpetern, welche in der Technik Verwendung finden, ist, neben der direkten Bestimmung des Gehalts an Stickstoff, die Bestimmung der verunreinigenden Bestandteile erforderlich und wird eine genaue Analyse unter Berücksichtigung der vorhandenen Kaliverbindungen notwendig sein.

Bestimmung des Perchlorats.

Dieser für manche Verwendungen des Salpeters geradezu schädliche Körper, dessen qualitative Nachweisung auf S. 307 angeführt worden ist, kommt wohl in jeder Sendung von Chilisalpeter vor. Jedenfalls muß heut stets darauf geachtet werden.

Alle Methoden zur Bestimmung des Perchlorats beruhen darauf, das schon vorhandene Chlor des Chlorids im Salpeter zu bestimmen, dann in einer anderen Probe von Salpeter das Perchlorat in Chlorid umzuwandeln und durch eine neue Titrierung auf Chloride das Gesamtchlor, mithin durch Differenz das Perchlorat zu bestimmen.

Schon durch einfaches, längeres Erhitzen kann man den Sauerstoff des Perchlorats austreiben und es dadurch in Chlorid umwandeln.

Dies benutzen Sjollema (Chem.-Ztg. **20**, 1002) und Freytag (Ch. Cbl. 1898, I, 1203; auch Zsch. f. angew. Ch. 1898, 1021), der dafür ausführliche Vorschriften gibt.

Nach Selckmann (Zsch. ang. Ch. 1898, 101) ist dies zeitraubend und unsicher. Er schmilzt 5—10 g Salpeter von ermitteltem Chloridgehalt in einem Porzellantiegel von 40—50 ccm Inhalt mit dem 3 bis 4 fachen Gewichte von Bleispänen bei allmählich steigender Hitze, rührt mit einem Kupferdraht um und steigert nach 10—15 Minuten die Hitze auf 1—2 Minuten bis zur dunklen Rotglut des Tiegelbodens. Die Schmelze wird mit heißem Wasser aufgeweicht, das Bleichlorid durch Erwärmen mit Natriumbikarbonat oder Natronlauge zersetzt, filtriert und im Filtrat das Chlorid mit Silbernitrat gewichtsanalytisch bestimmt.

Hönig (Chem.-Ztg. 1903, 32) findet, daß man mit Ferrum limatum gute Resultate bekommt. Man setzt 2—3 g Fe zu 5—10 g im Nickel-

tiegel geschmolzenem Salpeter und erhitzt ½ Stunde, ohne den Tiegel zum wahrnehmbaren Glühen zu bringen.

Erck (ebend. 1897, 21) will erst das vorhandene Chlorid durch Kochen mit Salpetersäure von 1,4 und Alkohol zersetzen und dann das Perchlorat durch Glühen in Chlorid überführen.

Winteler (Chem.-Ztg. 1897, No. 10) rügt verschiedene Fehlerquellen der Verfahren seiner Vorgänger. Er findet, daß rauchende Salpetersäure bei 200°, also im Druckrohre, die Überchlorsäure quantitativ zu Chlorid reduziert; doch muß man etwa vorhandene Chlorsäure durch Eindampfen mit Salzsäure vorher entfernen.

O. Förster (Chem.-Ztg. **22**, 357) empfiehlt folgende Methode als durchaus zuverlässig: Man erhitzt 10 g des Salpeters (dessen Chloridgehalt man natürlich kennen muß) mit der gleichen Menge chlorfreier Soda in einer bedeckten Platinschale oder geräumigem Porzellantiegel über voller Flamme, bis die Schmelze dünnflüssig wird und nur noch kleine Blasen wirft, was 10 Minuten dauert; nach der Lösung in Salpetersäure bestimmt man das Chlor wie gewöhnlich.

Blattner und Brasseur (Chem.-Ztg. 1898, No. 59) bestimmen zunächst das Chloridchlor, erhitzen dann 5—10 g Salpeter mit 8—15 g Kalkhydrat (chlorfrei) 15 Minuten lang auf dem Bunsenbrenner, lösen nach dem Erkalten in verdünnter Salpetersäure und bestimmen nun das Gesamtchlor nach beliebigen Methoden (Chlorat sollte nach ihnen im Salpeter nicht vorkommen; vgl. aber unten). Zur Aufschließung ist das Kalkhydrat dem Karbonat oder Ätzkalk wegen leichterer Manipulation vorzuziehen.

Besonders empfohlen wird von verschiedenen Autoren ein Zusatz von Braunstein (Pyrolusit) zur besseren Zersetzung des Perchlorats, zuerst von Hellich (Chem.-Ztg. 1894, 485). Auch Ahrens und Hett (Ch. Cbl. 1898, II, 558; Zsch. angew. Ch. 1898, 1020) erhitzen den Salpeter mit Soda und chlorfreiem Mangandioxyd, um die Zersetzung des Perchlorats zu erleichtern, bis zum Schmelzen und Rotglühen, versetzen die Lösung der Schmelze mit Salpetersäure und Kaliumpermanganat bis zu bleibender Rötung und titrieren dann das Chlorid nach Volhard.

C. Gilbert hat in einer Broschüre: Methoden zur Bestimmung des Perchlorats (Tübingen 1899) folgende bestimmte Anweisungen für die Braunstein-Methode gegeben.

a) Man löst 25 g Salpeter zu 250 ccm und bestimmt in 50 ccm des Filtrats das Chlorid durch Titrieren mit Silbernitrat (1 ccm = 0,01 g Na Cl) und Kaliumchromat (S. 141).

b) Ferner erhitzt man 25 g Salpeter, am besten unter Zusatz von 2,5 g reinstem gepulvertem Pyrolusit (von Merck) in einem Nickeltiegel mit tief konkavem Deckel von 70 ccm Inhalt im Luftbade auf 540° und

erhält $^1/_2$ Stunde lang auf dieser Temperatur[1]). Die wässerige Lösung der Schmelze wird auf 250 ccm gebracht, filtriert und das Chlorid von neuem wie oben bestimmt. Die Differenz der Bestimmungen a) und b), multipliziert mit 2,37, ergibt den Gehalt an Natriumchlorat. Als Luftbad dient das bekannte von Lothar Meyer konstruierte (zu beziehen von Edm. Bühler, Mechaniker in Tübingen), welches 3—6 Tiegel aufzunehmen vermag, unter Anwendung eines guten Gasdruckreglers (z. B. von Junckers & Co. in Dessau) und eines Pyrometers von Le Chatelier oder eines bis 570° gehenden Glasthermometers (S. 196). Auch kann man als Pyroskop einen bedeckten Nickeltiegel verwenden, in dem auf einem Scheibchen Asbestpappe ein Platintiegel mit ca. 1 g Kaliumperchlorat steht. Man prüfe nach Beendigung der Arbeit, ob der Rückstand im Platintiegel noch ohne merkliche Gasentwicklung schmilzt. Man kann natürlich das Chlorid auch nach Volhard (S. 142) oder gewichtsanalytisch bestimmen.

Bei Gegenwart von Jodat schmilzt man nach Ahrens und H. Gilbert unter Zusatz von Soda. 20 g der getrockneten Salpeterprobe werden mit 2—3 ccm konz. Sodalösung durchtränkt, 1 g MnO_2 zugesetzt, eingetrocknet und 15 Minuten bei dunkler Rotglut im Schmelzen erhalten. Die Lösung der Schmelze wird mit Chamäleonlösung oxydiert und das Chlor nach Volhard bestimmt.

Neuerdings hat man neben Perchlorat im Natronsalpeter auch Natriumchlorat gefunden und sich mit seiner gesonderten Bestimmung beschäftigt. So wurde nach Märcker (Ch. Cbl. 1898, II, 925) in 107 Proben Salpeter an Perchlorat gefunden: Maximum 5,64, Minimum 0,27, im Mittel 0,94 Proz. Perchlorat; daneben nach der dort angewendeten Methode 0,1—1,0 Proz. Chlorat. Es wird vorgeschlagen, $1^1/_2$ Proz. Perchlorat in Bezug auf Schädlichkeit für die Landwirtschaft nicht zu beanstanden; doch sind die praktischen Untersuchungen darüber noch nicht abgeschlossen.

Mennicke (Chem.-Ztg. 1898, Rep. 197) will Chlorid, Chlorat und Perchlorat in folgender Weise nebeneinander bestimmen. a) Der Chilisalpeter wird mit etwas Alkalihydrat oder Karbonat geglüht und dadurch alle Chlorverbindungen in Chlorid umgewandelt, das man bestimmt. b) Chlorid + Chlorat findet man, wenn man 5 g Salpeter mit 10 g chlorfreiem Zinkstaub und 150 ccm 1 proz. Essigsäure $^1/_2$ Stunde schwach kocht, filtriert und im Filtrat das Chlor bestimmt. c) Das ursprüngliche Chlorid wird im Salpeter direkt bestimmt. Es sollen auf diesem Wege beachtenswerte Mengen von Chlorat gefunden werden.

[1]) Dupré (Journ. Soc. Chem. Ind 1902, 825) verfährt im wesentlichen ganz wie oben, läßt aber den Pyrolusit fort und erhitzt eine Stunde lang auf 545° in dem von Gilbert empfohlenen Luftbade.

Blattner und Brasseur (Chem.-Ztg. 1900, 793) behandeln eine Lösung von 5—10 g des Nitrats mit überschüssiger schwefliger Säure in Gas- oder Flüssigkeitsform, wodurch nur das Chlorat (nicht das Perchlorat) reduziert wird, vertreiben das überschüssige SO_2 durch Kochen und sättigen die warme Flüssigkeit mit Calciumkarbonat. Nach dem Erkalten titrieren sie das jetzt im Filtrat vorhandene Chlorid in gewöhnlicher Weise und erhalten somit das Chlorat durch Abzug des von vornherein im Nitrat enthaltenen, besonders bestimmten Chlorids. Schließlich bestimmen sie das Gesamtchlor durch Glühen des Nitrats mit Kalkhydrat, wie schon oben beschrieben, und finden somit durch Differenz das Perchlorat.

Arnould (Mémorial des poudres et salpêtres, 1902) beschreibt die in dem französischen Regierungslaboratorium angewendete Methode. Man fällt das schon vorhandene Chlorid mit neutraler Silbernitratlösung, filtriert, erwärmt auf 90° und reduziert das Chlorat durch Zusatz eines Überschusses von Bleinitrit, das man mit Wasser aufschüttelt und ohne Filtrieren anwendet. Die Trübung wird durch einige Tropfen verdünnter Salpetersäure fortgenommen. Wenn dann noch eine Opalisierung bleibt, so ist Chlorat vorhanden gewesen, das man durch Vergleichung mit ähnlich hergestellten, mit bekannten Mengen Chlorat versetzten Flüssigkeiten schätzt. Es wird für die französischen Pulverfabriken verlangt, daß der Salpeter weniger als 0,01 Proz. Chlorid, 0,01 Proz. Chlorat und 0,1 Proz. Perchlorat enthalte.

Betriebskontrolle.

Bei der Salpetersäurefabrikation besteht die Betriebskontrolle wesentlich in der Ermittelung des Ausbringens und der Qualität der Salpetersäure. Daneben muß darauf geachtet werden, daß keine Stickstoffoxyde in den Kamin oder sonstwie in die Luft entweichen, was wie bei der Schwefelsäurefabrikation (s. d.) untersucht wird.

Außerdem kommt nur noch die Untersuchung des aus der Retorte abgestochenen Bisulfats in Frage, die man wie folgt vornimmt.

1. Freie Säure wird mit Normalnatronlauge titriert. Bei größeren Mengen von Eisenoxyd oder Tonerde fügt man, ohne Zusatz eines Indikators, Normalnatron zu, bis die ersten Flocken eines Niederschlages erscheinen, welche die Beendigung der Reaktion anzeigen.

2. Salpetersäure kann im Nitrometer oder Gasvolumeter nach derselben Methode wie der Chilisalpeter im Nitrometer für Salpeter bestimmt werden, nämlich durch Auflösen im Hahntrichter mit ganz wenig Wasser und Zersetzen mit viel Schwefelsäure (S. 316 und 330). Da im Bisulfat stets nur wenig Salpetersäure vorhanden ist, so muß man das

Nitrometer für Säuren mit seiner engen Meßröhre nehmen, oder aber das S. 155 Fig. 46 beschriebene Instrument mit mittlerer Kugel, das über und unter dieser eingeteilt ist und als Universalnitrometer dient.

Salpetersäure.

Die reine, wirkliche Salpetersäure, HNO_3, ist sehr schwer darzustellen und kaum irgend längere Zeit aufzubewahren, da sie sehr bald unter Abgabe von Sauerstoff Untersalpetersäure bildet, was die farblose Säure gelb oder bei größerer Menge N_2O_4 rot färbt. Der Siedepunkt ist 86°; spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ ein wenig über 1,52.

Die stärkste Säure des Handels hat im reinen Zustande, wenn fast frei von N_2O_4, ein spez. Gewicht von 1,50 oder ein wenig darüber, entsprechend 94—95 Proz. HNO_3. Sie siedet etwas über 86° und beim Kochen erhöht sich der Siedpunkt, indem mehr Säure als Wasser übergeht, bis der Siedpunkt 126° erreicht ist, wo dann eine Säure von 68,9 Proz. HNO_3, vom spez. Gewicht 1,42, unverändert überdestilliert. Verdünntere Säuren haben wieder einen niedrigeren Siedpunkt und geben beim Kochen, unter beständiger Erhöhung des Siedpunktes, mehr Wasser als Säure ab, bis sie auch wieder auf dem Siedpunkt 126° und der obigen Zusammensetzung anlangen.

Die älteren Tabellen über die Beziehungen des spez. Gewichtes von Salpetersäuren zu ihrem Prozentgehalte, namentlich auch die von Kolb, sind durch die Untersuchung von Lunge und Rey (Zsch. angew. Chem. 1891, 165) überflüssig geworden, auf der die unten folgende Tabelle basiert[1]). Wir geben dazu auch eine Tabelle (S. 328) für die Korrektion der beobachteten spez. Gewichte für etwas höhere und niedrigere als die dabei zu Grunde gelegten Dichten bei der Normaltemperatur der Säure von 15°, bezogen auf Wasser von der Temperatur 4° als Einheit[2]).

(Siehe die Tabelle auf S. 326 bis 328.)

Selbstverständlich ist diese Tabelle, wie alle ähnlichen, für ganz reine Säuren ausgearbeitet worden und kann für die immer verunreinigten technischen Säuren nicht genau stimmen. Bei Schwefelsäure und Salzsäure ist der Unterschied mit Ausnahme der stärksten Säure

[1]) Eine neue Untersuchung von Veley und Manley (Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, 1227) zeigt Zahlen, die mit den unsrigen meist bis auf $^1/_{300}$, nur in einem Falle auf $^1/_{240}$ stimmen; nach diesen Autoren selbst kann bei der Untersuchung durch verschiedene Beobachter und nach etwas verschiedenen Methoden eine größere Übereinstimmung kaum erwartet werden.

[2]) Eine ausführliche Tabelle darüber gibt Fuchs, Zsch. angew. Chem. 1898, 747.

nicht groß, wohl aber bei der technischen Salpetersäure infolge ihres Gehaltes an niedrigeren (meist als Untersalpetersäure in Rechnung gestellten) Stickstoffoxyden. Man hatte wohl schon von verschiedenen Seiten[1]) auf diesen Einfluß der Untersalpetersäure auf das spezifische Gewicht aufmerksam gemacht, ohne jedoch einen Weg zur Abhilfe zu zeigen. Denn die von Hirsch (l. c.) gemachte Annahme, daß 1 Proz. HNO_2 einer Zunahme des Volumgewichtes um 0,01 entspreche, ist unstatthaft, wie Lunge und Marchlewski bewiesen haben (Zsch. angew. Chem. 1892, 10). Ihre Beobachtungen zeigten für die praktisch wichtigste stärkste Säure folgendes Ergebnis:

Spez. Gewicht der Ausgangsäure: 1·4960 bei $^{15}/_{4}^{0}$ im luftl. Raum.

N_2O_4 Proz.	Änderung des spez. Gew. durch N_2O_4	N_2O_4 Proz.	Änderung des spez. Gew. durch N_2O_4
0·25	0·00050	6·75	0·04475
0·50	0·00075	7·00	0·04650
0·75	0·00150	7·25	0·04720
1·00	0·00300	7·50	0·05000
1·25	0·00475	7·75	0·05165
1.50	0·00675	8·00	0·05325
1·75	0·00775	8·25	0·05500
2·00	0·01050	8·50	0·05660
2·25	0·01250	8·75	0·05825
2·50	0·01425	9·00	0·06000
2·75	0·01625	9·25	0·06160
3·00	0·01800	9·50	0·06325
3·25	0·01985	9·75	0·06500
3·50	0·02165	10·00	0·06600
3·75	0·02350	10·25	0·06815
4·00	0·02525	10·50	0·06975
4·25	0·02690	10·75	0 07135
4·50	0·02875	11·00	0·07300
4·75	0·03050	11·25	0·07450
5·00	0·03225	11·50	0·07600
5·25	0·03365	11·75	0·07750
5·50	0·03600	12·00	0·07850
5·75	0·03775	12·25	0·08050
6·00	0·03950	12·50	0·08200
6·25	0·04175	12·75	0·08350
6·50	0·04300		

[1]) Loring Jackson und Wing (Chem.-Ztg. Rep. 1887, 273) und R. Hirsch (Chem.-Ztg. 1888, 911).

Tabelle der Vol.-Gew. von Salpetersäuren verschiedener Konzentration bei 15° C.
(bezogen auf Wasser von 4°.)

Volum-Gewicht bei $\frac{15°}{4°}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twaddell	100 Gewichtsteile enthalten					1 l enthält kg				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.	N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.
1·000	0	0	0·08	0·10	0·19	0·16	0·10	0·001	0·001	0·002	0·002	0·001
1·005	0·7	1	0·85	1·00	1·89	1·61	1·03	0·008	0·010	0·019	0·016	0·010
1·010	1·4	2	1·62	1·90	3·60	3·07	1.95	0·016	0·019	0·036	0·031	0·019
1·015	2·1	3	2·39	2·80	5·30	4·52	2·87	0·024	0·028	0·053	0·045	0·029
1·020	2·7	4	3·17	3·70	7·01	5.98	3·79	0·033	0·038	0·072	0·061	0·039
1·025	3·4	5	3·94	4·60	8·71	7·43	4·72	0·040	0·047	0·089	0·076	0·048
1·030	4·1	6	4·71	5·50	10·42	8·88	5·64	0·049	0·057	0·108	0·092	0·058
1·035	4·7	7	5·47	6·38	12·08	10·30	6·54	0·057	0·066	0·125	0·107	0·068
1·040	5·4	8	6·22	7·26	13·75	11·72	7·45	0·064	0·075	0·142	0·121	0·077
1·045	6·0	9	6·97	8·13	15·40	13·13	8·34	0·073	0·085	0·161	0·137	0·087
1·050	6·7	10	7·71	8·99	17·03	14·52	9·22	0·081	0·094	0·178	0·152	0·096
1 055	7·4	11	8·13	9·84	18·64	15·89	10·09	0·089	0·104	0·197	0·168	0·107
1·060	8·0	12	0·15	10·68	20·23	17·25	10·95	0·097	0·113	0·214	0·182	0·116
1·065	8·7	13	9·87	11·51	21·80	18·59	11·81	0·105	0·123	0·233	0·198	0·126
1·070	9·4	14	10·57	12·33	23·35	19·91	12·65	0·113	0·132	0·250	0·213	0·135
1·075	10·0	15	11·27	13·15	24·91	21·24	13·49	0·121	0·141	0·267	0·228	0·145
1·080	10·6	16	11·96	13·95	26·42	22·53	14·31	0·129	0·151	0·286	0·244	0·155
1·085	11·2	17	12·64	14·74	27·92	23·80	15·12	0·137	0·160	0·303	0·258	0·164
1·090	11·9	18	13·31	15·53	29·41	25·08	15·93	0·145	0·169	0·320	0·273	0·173
1·095	12·4	19	13·99	16·32	30·91	26·35	16·74	0·153	0·179	0·339	0·289	0·184
1·100	13·0	20	14·67	17·11	32·41	27·63	17·55	0·161	0·188	0·356	0·304	0·193
1·105	13·6	21	15·34	17·89	33·89	28·89	18·35	0·170	0·198	0·375	0·320	0·203
1·110	14·2	22	16·00	18·67	35·36	30·15	19·15	0·177	0·207	0·392	0·335	0·212
1·115	14·9	23	16·67	19·45	36·84	31·41	19·95	0·186	0·217	0·411	0·350	0·223
1·120	15·4	24	17·34	20·23	38·31	32·67	20·75	0·195	0·227	0·430	0·366	0·233
1·125	16·0	25	18·00	21·00	39·77	33·91	21·54	0·202	0·236	0·447	0·381	0·242
1·130	16·5	26	18·66	21·77	41·23	35·16	22·33	0·211	0·246	0·466	0·397	0·252
1·135	17·1	27	19·32	22·54	42·69	36·40	23·12	0·219	0·256	0·485	0·413	0·263
1·140	17·7	28	19·98	23·31	44·15	37·65	23·91	0·228	0·266	0·504	0·430	0·273
1·145	18·3	29	20·64	24·08	45·61	38·89	24·70	0·237	0·276	0·523	0·446	0·283
1·150	18·8	30	21·29	24·84	47·05	40·12	25·48	0·245	0·286	0·542	0·462	0·293
1·155	19·3	31	21·94	25·60	48·49	41·35	26·26	0·254	0·296	0·561	0·478	0·304
1·160	19·8	32	22·60	26·36	49 92	42.57	27·04	0·262	0·306	0·580	0·494	0·314
1·165	20·3	33	23·25	27·12	51·36	43·80	27·82	0·271	0·316	0·598	0·510	0·324
1·170	20·9	34	23·90	27·88	52·80	45·03	28·59	0·279	0·326	0·617	0·526	0·334
1·175	21·4	35	24·54	28·63	54·22	46·24	29·36	0·288	0·336	0·636	0·543	0·345
1·180	22·0	36	25·18	29·38	55·64	47·45	30·13	0·297	0·347	0·657	0·560	0·356
1·185	22·5	37	25·83	30·13	57·07	48·66	30·90	0·306	0·357	0·676	0·577	0·366
1·190	23·0	38	26·47	30·88	58·49	49·87	31·67	0·315	0·367	0·695	0·593	0·376
1·195	23·5	39	27·10	31·62	59·89	51·07	32·43	0·324	0·378	0·715	0·610	0·388
1·200	24·0	40	27·74	32·36	61·29	52·26	33·19	0·333	0·388	0·735	0·627	0·398
1·205	24·5	41	28·36	33·09	62·67	53·23	33·94	0·342	0·399	0·755	0·644	0·409
1·210	25·0	42	28·99	33·82	64·05	54·21	34·69	0·351	0·409	0·775	0·661	0·419
1·215	25·5	43	29·61	34 55	65·44	55·18	35·44	0·360	0·420	0·795	0·678	0·431
1·220	26·0	44	30·24	35·28	66·82	56·16	36·18	0·369	0·430	0·815	0·695	0·441
1·225	26·4	45	30·88	36·03	68·24	57·64	36·95	0·378	0·441	0·835	0·712	0·452
1·230	26·9	46	31·53	36·78	69·66	59·13	37·72	0·387	0·452	0 856	0·730	0·466
1·235	27·4	47	32·17	37·53	71·08	60·61	38·49	0·397	0·463	0·877	0·748	0·475
1·240	27·9	48	32·82	38·29	72·52	61·84	39·27	0·407	0·475	0·900	0·767	0·487

Volum-Gewicht bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twaddell	100 Gewichtsteile enthalten					1 l enthält kg				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.	N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.
1·245	28·4	49	33·47	39·05	73·96	63·07	40·05	0·417	0·486	0·921	0·785	0·498
1·250	28·8	50	34·13	39·82	75·42	64·31	40·84	0·427	0·498	0·943	0·804	0·511
1·255	29·3	51	34·78	40·58	76·86	65·54	41·62	0·437	0·509	0·965	0·822	0·522
1·260	29·7	52	35·44	41·34	78·30	66·76	42·40	0·447	0·521	0·987	0·841	0·534
1·265	30·2	53	36·09	42·10	79·74	67·99	43·18	0·457	0·533	1·009	0·860	0·547
1·270	30·6	54	36·75	42·87	81·20	69·23	43·97	0·467	0·544	1·031	0·879	0·558
1·275	31·1	55	37·41	43·64	82·65	70·48	44·76	0·477	0·556	1·054	0·898	0·570
1·280	31·5	56	38·07	44·41	84·11	71·72	45·55	0·487	0·568	1·077	0·918	0·583
1·285	32·0	57	38·73	45·18	85·57	72·96	46·34	0·498	0·581	1·100	0·938	0·596
1·290	32·4	58	39·39	45·95	87·03	74·21	47·13	0·508	0·593	1·123	0·957	0·608
1·295	32·8	59	40·05	46·72	88·48	75·45	47·92	0·519	0·605	1·146	0·977	0·621
1·300	33·3	60	40·71	47·49	89·94	76·70	48·71	0·529	0·617	1·169	0·997	0·633
1·305	33·7	61	41·37	48·26	91·40	77·94	49·50	0·540	0·630	1·193	1·017	0·646
1·310	34·2	62	42·06	49·07	92·94	79·25	50·33	0·551	0·643	1·218	1·038	0·659
1·315	34·6	63	42·76	49·89	94·49	80·57	51·17	0·562	0·656	1·243	1·059	0·673
1·320	35·0	64	43·47	50·71	96·05	81·90	52·01	0·573	0·669	1·268	1·080	0·686
1·325	35·4	65	44·17	51·53	97·60	83 22	52·85	0·585	0·683	1·294	1·103	0·701
1·330	35·8	66	44·89	52·37	99·19	84·58	53·71	0·597	0·697	1·320	1·126	0·715
1·3325	36·0	66·5	45·26	52·80	100·00	85·27	54·15	0·603	0·704	1·333	1·137	0·722
1·335	36·2	67	45·62	53·22	100·80	85·95	54·58	0·609	0·710	1·346	1·148	0·728
1·340	36·6	68	46·35	54·07	102·41	87·32	55·46	0·621	0·725	1·373	1·171	0·744
1·345	37·0	69	47·08	54·93	104·04	88·71	56·34	0·633	0·739	1·400	1·193	0·758
1·350	37·4	70	47·82	55·79	105·67	90·10	57·22	0·645	0·753	1·427	1·216	0·772
1·355	37·8	71	48·57	56·66	107·31	91·51	58·11	0·658	0·768	1·455	1·240	0·788
1·360	38·2	72	49·35	57·57	109·03	92·97	59·05	0·671	0·783	1·483	1·265	0·803
1·365	38·6	73	50·13	58·48	110·75	94·44	59·98	0·684	0·798	1·513	1·289	0·818
1·370	39·0	74	50·91	59·39	112·48	95·91	60·91	0·698	0·814	1·543	1·314	0·835
1·375	39·4	75	51·69	60·30	114·20	97·38	61·85	0·711	0·829	1·573	1·339	0·850
1·380	39·8	76	52·52	61·27	116·04	98·95	62·84	0·725	0·846	1·603	1·366	0·868
1·3833	40·0	—	53·08	61·92	117·27	100·00	63·51	0·735	0·857	1·623	1·383	0 879
1·385	40·1	77	53·35	62·24	117·88	100·51	63·84	0·739	0·862	1·633	1·392	0·884
1·390	40·5	78	54·20	63·23	119·75	102·12	64·85	0·753	0·879	1·665	1·420	0·902
1·395	40·8	79	55·07	64·25	121·68	103·76	65·90	0·768	0·896	1·697	1·447	0·919
1·400	41·2	80	55·97	65·30	123·67	105·46	66·97	0·783	0·914	1·731	1·476	0·937
1·405	41·6	81	56·92	66·40	125 75	107·24	68·10	0·800	0·933	1·767	1·507	0·957
1·410	42·0	82	57·86	67·50	127·84	109·01	69·23	0·816	0·952	1·803	1·537	0·976
1·415	42·3	83	58·83	68·63	129·98	110·84	70·39	0·832	0·971	1·839	1·568	0·996
1·420	42·7	84	59·83	69·80	132·19	112·73	71·59	0·849	0·991	1·877	1·600	1·016
1·425	43·1	85	60·84	70·98	134·43	114·63	72·80	0·867	1·011	1·915	1·633	1·037
1·430	43·4	86	61·86	72·17	136·68	116·55	74·02	0·885	1·032	1·955	1·667	1·058
1·435	43·8	87	62·91	73·39	138·99	118·52	75·27	0·903	1·053	1·995	1·701	1·080
1·440	44·1	88	64·01	74·68	141·44	120·61	76·59	0·921	1·075	2·037	1·736	1·103
1·445	44·4	89	65·13	75·98	143·90	122·71	77·93	0·941	1·098	2 080	1·773	1·126
1·450	44·8	90	66·24	77·28	146·36	124·81	79·26	0·961	1·121	2·123	1·810	1·150
1·455	45·1	91	67·38	78·60	148·86	126·94	80·62	0·981	1·144	2·167	1·848	1·173
1·460	45·4	92	68·56	79·98	151·47	129·17	82·03	1·001	1·168	2·212	1·886	1·198
1·465	45·8	93	69·79	81·42	154·20	131·49	83·51	1·023	1·193	2·259	1·927	1·224
1·470	46·1	94	71·06	82·90	157·00	133·88	85·03	1·045	1·219	2·309	1·969	1·250
1·475	46·4	95	72·39	84·45	159·94	136·39	86·62	1·068	1·246	2·360	2·012	1·278
1·480	46·8	96	73·76	86·05	162·97	138·97	88·26	1·092	1·274	2·413	2·058	1·307
1·485	47·1	97	75·18	87·70	166·09	141·63	89·95	1·116	1·302	2·466	2·103	1·335
1·490	47·4	98	76·80	89·60	169·69	144·70	91·90	1·144	1·335	2·528	2·156	1·369

Volum-Gewicht bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twaddell	100 Gewichtsteile enthalten					1 l enthält kg				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.	N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.
1·495	47·8	99	78·52	91·60	173·48	147·93	93·95	1·174	1·369	2·593	2·211	1·404
1·500	48·1	100	80·65	94·09	178·19	151·96	96·50	1·210	1·411	2·672	2·278	1·447
1·501	—	—	81·09	94·60	179·16	152·78	97·03	1·217	1·420	2·689	2·293	1·456
1·502	—	—	81·50	95 08	180·07	153·55	97·52	1·224	1·428	2·704	2·306	1·465
1·503	—	—	81·91	95·55	180·96	154·31	98·00	1·231	1·436	2·720	2·319	1·473
1·504	—	—	82·29	96·00	181·81	155·04	98·46	1·238	1·444	2·735	2·332	1·481
1·505	48·4	101	82·63	96·39	182·55	155·67	98·86	1·244	1·451	2·748	2 343	1·488
1·506	—	—	82·94	96·76	183·25	156·27	99·27	1·249	1·457	2·759	2·353	1·494
1·507	—	—	83·26	97·13	183·95	156·86	99·62	1·255	1·464	2·773	2·364	1·502
1·508	48·5	—	83·58	97·50	184·65	157·47	100·00	1·260	1·470	2·784	2·374	1·508
1·509	—	—	83·87	97·84	185·30	158·01	100·35	1·265	1·476	2·795	2·384	1·514
1·510	48·7	102	84·09	98·10	185·79	158·43	100·62	1·270	1·481	2·805	2·392	1·519
1·511	—	—	84·28	98·32	186·21	158·79	100·84	1·274	1·486	2·814	2·400	1·524
1·512	—	—	84·46	98·53	186·61	159·13	101·06	1·277	1·490	2·822	2·406	1·528
1·513	—	—	84·63	98·73	186·98	159·45	101·26	1·280	1·494	2·829	2·413	1·532
1·514	—	—	84·78	98·90	187·30	159·72	101·44	1·283	1·497	2·835	2·418	1·535
1·515	49·0	103	84·92	99·07	187·63	160·00	101·61	1·287	1·501	2·843	2·424	1·539
1·516	—	—	85·04	99·21	187·89	160·22	101·75	1·289	1·504	2·848	2·429	1·543
1·517	—	—	85·15	99·34	188·14	160·43	101·89	1·292	1·507	2·854	2·434	1·546
1·518	—	—	85·26	99·46	188·37	160·63	102 01	1·294	1·510	2·860	2·439	1·549
1·519	—	—	85·35	99·57	188·58	160 81	102·12	1·296	1·512	2·864	2·442	1·551
1·520	49·4	104	85·44	99·67	188·77	160·97	102·23	1·299	1·515	2·869	2·447	1·554

Korrektion der beobachteten Volumgewichte für Temperaturunterschiede zwischen 13 und 17° C.

Volumgewicht	Korrektion für ± 1°	Volumgewicht	Korrektion für ± 1°
1·000 — 1·020	± 0·0001	1·281 — 1·310	± 0·0010
1·021 — 1·040	0·0002	1·311 — 1·350	0·0011
1·041 — 1·070	0·0003	1·351 — 1·365	0·0012
1·071 — 1·100	0·0004	1·366 — 1·400	0·0013
1·101 — 1·130	0 0005	1·401 — 1·435	0·0014
1·131 — 1·161	0·0006	1·436 — 1·490	0·0015
1·162 — 1·200	0·0007	1·491 — 1·500	0·0016
1·201 — 1·245	0·0008	1·501 — 1·520	0·0017
1·246 — 1·280	0·0009		

Folgendes Beispiel möge den Gebrauch dieser Tabellen bei gleichzeitigem Gehalt der Salpetersäure an Untersalpetersäure verdeutlichen. Man habe das spez. Gewicht einer 2,93 Proz. N_2O_4 enthaltenden Salpetersäure zu 1,4994 bei 20° festgestellt. Man ersieht sodann zunächst aus der Korrektionstabelle auf S. 328, welche auch bei etwas unter 13° und über 17° liegenden Temperaturen unbedenklich Verwendung finden kann, daß das spez. Gewicht bei 15° beträgt: $1{,}4994 + (0{,}0016 \times 5) = 1{,}5074$. Nach der Tabelle S. 325 ist von letzterem Gewichte für 2,93 Proz. (oder rund

3,00 Proz.) N_2O_4 abzuziehen 0,0180. Man hat also nach Beseitigung des Einflusses der Untersalpetersäure als spez. Gewicht der reinen Säure 1,5074—0,0180 = 1,4894. Für diese Zahl findet man in der großen Tabelle (S. 327 f.) die runde Ziffer 1,490, entsprechend einem Prozentgehalt von 89,60 NO_3H. Hätte man aber statt dessen, ohne Berücksichtigung des Einflusses der Untersalpetersäure, direkt das auf 15° reduzierte Gewicht 1,5074 in der großen Tabelle aufgesucht, so hätte man es gefunden in der Mitte zwischen 1,507 mit 97,13 Proz. NO_3H und 1,508 mit 97,50 Proz. NO_3H, also entsprechend einem Gehalt von $\frac{97{,}13 + 97{,}50}{2}$ = 97,31 Proz. Man hätte also statt des wirklichen Gehaltes von 89,60 Proz. einen solchen von 97,31 Proz. irrtümlich angenommen!

Bei Verwendung dieser stärksten Salpetersäure für Nitrierungszwecke pflegt man die gesamte N_2O_4 als unwirksam anzusehen, worauf der Gebrauch der Tabelle (S. 325) sich stützt. Für viele Fälle mag es allerdings das Richtigere sein, die Hälfte der Untersalpetersäure als wirksam anzunehmen nach der Formel:

$$N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2.$$

Man müßte dann einen viel kleineren Abzug machen, für den eine besondere Tabelle anzufertigen wäre.

Lunge und Marchlewski haben auch noch mit zwei schwächeren Salpetersäuren (1,4509 und 1,4018 spez. Gew.), welche sich ebenfalls den im Handel vorkommenden Stärken anschließen, ähnliche Tabellen zur Berücksichtigung des Einflusses der Untersalpetersäure aufstellen wollen, indessen — augenscheinlich wegen der teilweisen oder gänzlichen Umwandlung der Untersalpetersäure in Salpetersäure und salpetrige Säure — keine regelmäßigen Ergebnisse erzielt; noch weniger mit schwächeren Säuren (a. a. O. S. 330).

Analytische Bestimmung der Untersalpetersäure. Die Ermittelung derselben in stärkster Salpetersäure wird zur Korrektur des direkt gefundenen spezifischen Gewichtes (siehe S. 325) wie folgt vorgenommen: Man läßt die Säure aus einer genau kalibrierten, in $^1/_{20}$ ccm geteilten Bürette, welche man mit Sicherheit auf 0,01 ccm ablesen kann, nach und nach in ein bestimmtes Volumen auf 40° erwärmter, etwa halbnormaler Chamäleonlösung (15,820 g $KMnO_4$ im Liter) bis zum Verschwinden der Färbung einlaufen. Vor der Titration läßt man die Säure einige Zeit in der Bürette stehen, bis sie die (durch ein genaues Thermometer bestimmte) Zimmertemperatur angenommen hat, was sich durch Konstanz ihres Volumens in der Bürette kennzeichnet. Die Anzahl der ccm Säure, welche zur Entfärbung des Chamäleons erforderlich war, mit dem der Zimmertemperatur entsprechenden Volumgewicht multipliziert, ergibt das Gewicht der verbrauchten Säure, woraus der

Gehalt an N_2O_4 in derselben Weise berechnet wird, wie es bei der Prüfung der Nitrose (im Schwefelsäurebetrieb) beschrieben werden wird. Jedes ccm $^1/_2$ N.-Chamäleon entspricht 0,02302 g N_2O_4; also ist bei einem Verbrauche von n ccm Chamäleon und m ccm der zu prüfenden Säure der Gehalt an $N_2O_4 = \frac{0{,}02302\,n}{m}$ Gramm pro ccm. Über die Berechnung der drei Stickstoffsäuren in einem Gemenge derselben vgl. später bei der Untersuchung der Schwefelsäure (S. 341).

Der Gesamtsäuregehalt wird trotz der nach S. 324 in diesem Falle besonders großen Unsicherheit in der Praxis meist nur durch das Aräometer bestimmt. Natürlich kann (und sollte in allen wichtigeren Fällen) man ihn auch durch Titrieren bestimmen, was bei wenig rauchenden Säuren ohne Schwierigkeit von Statten geht, indem man sie entweder vorher verdünnt und dann einen Teil herauspipettiert, oder, was sicherer ist, im konzentrierten Zustande mit der bei rauchender Schwefelsäure zu beschreibenden „Kugelhahnpipette" abwägt. Beim Titrieren muß man beachten, was S. 78 f. über die Zerstörung des Methylorange durch salpetrige Säure gesagt ist. Bei stark rauchenden roten Säuren gibt selbst das Abwägen in der Kugelhahnpipette keine genügenden Resultate, weil die aus der Säure fortwährend aufsteigenden und in die Kugel eindringenden Dämpfe nicht ohne Verlust an Stickoxyden (jedenfalls NO) auszuwaschen sind. Deshalb muß man dann nach Lunge und Marchlewski wie folgt verfahren: 10 ccm der Säure werden (am besten aus einer Bürette) langsam in eiskaltes Wasser tropfen gelassen, auf 100 ccm aufgefüllt und ein aliquoter Teil zur Titrierung verwendet, wobei eine aufs genaueste eingestellte Natronlauge zur Anwendung zu gelangen hat.

Man kann natürlich den Gehalt an beiden Säuren des Stickstoffs auch durch das Nitrometer ermitteln, wobei man, da eine größere Menge von Stickoxyd zu messen ist, das Kugelnitrometer, Fig. 45 S. 155, anwenden und ganz in derselben Weise wie bei der Analyse von Salpeter, S. 316, verfahren muß, indem man 1 ccm der Säure aus einer ganz genauen Pipette in das Nitrometer einfließen läßt und mit 10 ccm konz. Schwefelsäure titriert. Aber diese Methode wird man nur anwenden, wenn gleichzeitig viel Schwefelsäure etc. vorhanden ist, also bei Misch- und Abfallsäuren, S. 332.

Sonstige Prüfung. Fester Rückstand, größtenteils schwefelsaures Natron, mit wenig Eisenoxyd etc., wird bestimmt durch Abrauchen von 50 ccm an einem vor Staub geschützten Orte bis zur Trockne, Glühen und Wägen.

Krauch[1]) schreibt für Acid. nitric. pur. vor: 10 g hinterlassen beim Verdunsten im Porzellanschälchen einen ganz minimalen und kaum

[1]) Prüfung d. Reagentien, 2. Aufl. S. 28.

wägbaren Rückstand. Er erhielt beim Verdunsten von 50 g des starken reinen Präparates gewöhnlich 2—3 mg Gewichtszunahme des Schälchens.

Schwefelsäure (nach Krauch): 10 g werden in einem Porzellanschälchen auf ca. 1 ccm eingedampft, dieser Rückstand wird mit 30 ccm Wasser verdünnt, die Flüssigkeit in ein Becherglas gebracht, erhitzt und Chlorbaryum zugegeben. Hierbei darf sich bei Acid. nitric. pur. auch nach längerem Stehen keine Schwefelsäurereaktion zeigen.

Man hat sich bei dieser Prüfung zu vergegenwärtigen, daß die Gegenwart von starker Salpetersäure oder von viel Chlorammonium die Schwefelsäurereaktion beeinträchtigt; man muß deshalb die Salpetersäure entweder durch Abdampfen zum allergrößten Teil entfernen oder durch nahezu vollständiges Neutralisieren der nicht abgedampften Flüssigkeit mit chemisch reiner Soda unschädlich machen.

Quantitative Bestimmung: Man sättigt beinahe vollständig mit reiner Soda und fällt mit Chlorbaryum nach S. 275. Wenn die Säure einen merklichen festen Rückstand hinterläßt, so besteht dieser meist aus schwefelsaurem Natron, was man berücksichtigen muß.

Chlor. Qualitativ nach Krauch: 50 ccm destilliertes Wasser, welches mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt wurde, soll nach Zusatz von 5—10 ccm „reiner" Salpetersäure keine Veränderung zeigen. (Diese Anordnung der Prüfung vermeidet eine etwaige Täuschung, die durch nicht absolut chloridfreies destilliertes Wasser hervorgerufen werden könnte.)

Quantitativ: Man neutralisiert mit chemisch reiner Soda (ganz schwach alkalische Reaktion schadet nichts) und titriert mit Silberlösung (S. 141).

Schwere Metalle und Erden (nach Krauch): 20 g werden mit Wasser verdünnt und überschüssiges Ammon, Schwefelammon und oxalsaures Ammon zugegeben, wodurch keine dunkle Färbung und keine Trübung bei Acid. nitric. pur. entstehen darf.

Eisen wird qualitativ in der vorher verdünnten Säure durch Rhodankalium gefunden, quantitativ durch Übersättigen der Säure mit Ammoniak und längeres Erwärmen gefällt und unter Anwendung eines aschenfreien Filters bestimmt.

Spuren von Eisen bestimmt man am besten auf kolorimetrischem Wege durch Rhodankalium, wofür Lunge (Zsch. f. angew. Chem. 1896, 3) genaue Anleitung gibt; vgl. darüber später bei der Prüfung der Schwefelsäure.

Jod. Bezüglich des Nachweises von Jod in der Salpetersäure bemerkt Krauch, daß bei $^1/_{200}$ Proz. Jodgehalt die Salpetersäure gelblich gefärbt sein würde (die gelbe Farbe kann auch durch Chlorverbindungen bedingt sein und ist gewöhnlich auf einen Gehalt an Untersalpetersäure

zurückzuführen), und daß der Jodgehalt durch Schütteln mit Chloroform erkannt werden kann (Biltz). Gewöhnlich wird aber das Jod nicht als solches, sondern als Jodsäure in der Salpetersäure aufgelöst sein. Es werden die Jodsauerstoffverbindungen und zugleich das Jod dadurch erkannt, daß man zu der verdünnten Säure vorsichtig eine sehr verdünnte Lösung von schwefliger Säure oder wenige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser gibt und das hierdurch in Freiheit gesetzte Jod durch Schwefelkohlenstoff oder Stärkekleister nachweist. Jeder Überschuß von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff macht die Reaktion verschwinden.

Oder man reduziert zum Nachweise des Jods zunächst die etwa vorhandene Jodsäure durch kurz andauerndes Behandeln mit chemisch reinem Zink, wobei die gebildete salpetrige Säure das Jod auch aus Jodwasserstoff frei macht. Hierauf schüttelt man kräftig mit Schwefelkohlenstoff.

Nach der Pharm.-Kommission des deutschen Apotheker-Vereins (Arch. Pharm. 1887, 93) schüttelt man zur Prüfung auf Jod und Jodsäure die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnte Säure mit wenig Chloroform, wobei letzteres nicht violett gefärbt werden darf, auch nicht nach Zusatz eines in die Säureschicht hineinragenden Stückchens Zinks.

Nach Beckurts (Fischers Jahresb. 1886, 305) ist die empfindlichste Nachweisung von Jod in Salpetersäure: Kochen von 1 ccm zur Entfernung von niedrigeren Oxyden und Oxydation alles Jods zu Jodsäure, Zusatz von 1 ccm ausgekochtem Wasser und dann einiger Tropfen einer Lösung von Jodkalium und Stärke in luftfreiem Wasser, worauf eine Bläuung Jod in der ursprünglichen Lösung anzeigt. (Gegenversuch mit dem Jodkalium und reiner Säure unbedingt nötig!)

Anhang.

Untersuchung von Misch- und Abfallsäuren (Gemengen von Schwefelsäure, Salpetersäure etc.).

Solche Gemische werden in den Säurefabriken hergestellt, um sie für Nitrierungszwecke an Teerfarben- und Sprengstofffabriken zu liefern. Andererseits kommen aus diesen Fabriken Abfallsäuren, welche neben den ursprünglichen Komponenten (von denen natürlich die Salpetersäure zum großen Teile verschwunden ist) viel salpetrige Säure und organische Bestandteile enthalten; die letzteren nicht gerade in erheblicher Menge. Diejenigen Abfallsäuren, welche große Mengen organischer Bestandteile enthalten und dadurch teerige Beschaffenheit angenommen haben, wie die Reinigungssäuren von der Benzol- und Mineralölfabrikation, werden

hier nicht berücksichtigt. Diese letzteren enthalten keine Salpetersäure und können durch Verdünnung ihres „Teers" großenteils beraubt werden (er besteht großenteils aus Pyridinbasen, kondensierten Kohlenwasserstoffen etc.).

Nach Guttmann enthält die Abfallsäure im Durchschnitt folgendes:

	Vom Nitroglyzerin	Von Nitrozellulose	Von Nitrobenzol, Pikrinsäure etc.
HNO_3 . .	10	10	1
H_2SO_4 . .	70	80	65
H_2O . . .	20	10	34
	100	100	100

Auf niedere Stickstoffoxyde und organische Bestandteile ist also hier keine Rücksicht genommen.

In den Mischsäuren etc. werden folgende Bestandteile bestimmt:

1. Schwefelsäure. Man wägt 2—3 g in einer Kugelhahnpipette (vgl. bei rauchender Schwefelsäure) ab, läßt sie in eine kleine Porzellanschale laufen und erhitzt $^1/_2$—1 Stunde auf dem Wasserbad unter Zusatz von ein wenig Wasser (zur Zerstörung aller Nitrosylschwefelsäure), bis selbst beim Umschwenken kein salpetriger Geruch mehr wahrzunehmen ist. Die Austreibung der Salpetersäure wird befördert, wenn man hin und wieder vorsichtig auf die Säure bläst und die Schale umschwenkt. Dann spült man ihren Inhalt in ein Becherglas und titriert mit N.- oder $^1/_2$ N.-Natron und Methylorange, was jetzt nur Schwefelsäure anzeigt.

Natürlich könnte man die Schwefelsäure auch durch Chlorbaryumfällung bestimmen, aber obiges Verfahren hat den Vorteil, daß man eine ganze Anzahl Proben in verschiedenen Schälchen auf einmal abrauchen lassen kann und dann nur auszutitrieren braucht, was viel Zeit erspart.

2. Niedere Stickstoffsäuren bestimmt man durch Einlaufenlassen der Säure in abgemessene $^1/_2$ N.-Chamäleonlösung (Genaueres im nächsten Abschnitt bei Prüfung der nitrosen Schwefelsäure; auch S. 329). Sie können als HNO_2 oder N_2O_3 oder auch als Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure), N_2O_4, berechnet werden[1]). Im letzteren Falle zeigt jedes ccm des Halbnormalchamäleons 0,02302 g N_2O_4 an; wenn also x die ccm des angewendeten Chamäleons, y die ccm der zu dessen Entfärbung verbrauchten Säure, s das spezifische Gewicht desselben bedeutet, so ist die $N_2O_4 = \frac{23{,}02\ x}{y}$ in g pro Liter der Säure oder $\frac{2{,}302\ x}{y\ s}$ der Gehalt der Säure an N_2O_4 in Gewichtsprozenten.

[1]) In der ursprünglich angewendeten starken Salpetersäure ist wesentlich N_2O_4 enthalten; beim Vermischen mit starker Schwefelsäure spaltet sich dieses in 1 Mol. NO_2H und 1 Mol. $SO_2(OH)(ONO)$.

3. Salpetersäure. Man wägt 2—3 g in der Kugelhahnpipette ab, läßt vorsichtig in viel Wasser einlaufen und titriert die Gesamtsäure mit Normalnatron. Als Indikator kann man Lackmus anwenden, muß aber dann längere Zeit kochen; man kann aber auch Methylorange in der Kälte verwenden, trotz der salpetrigen Säure, wenn man in der S. 78 f. angegebenen Art verfährt. Von dem Ergebnis zieht man die nach 1. und 2. bestimmte Schwefelsäure und Salpetrigsäure ab (indem man für je 0,04904 g H_2SO_4 und je 0,03804 g N_2O_3 oder 0,04604 g N_2O_4 ein ccm Normalnatron rechnet); der Unterschied in ccm $\times$ 0,06305 = HNO_3.

4. Salpetersäure + Salpetrigsäure (resp. Untersalpetersäure) wird durch das Nitrometer nach S. 330 bestimmt, und dadurch die Bestimmung 2 + 3 kontrolliert.

Schwefelsäurefabrikation.

Ausgangsmaterialien.

Diese sind sämtlich schon beschrieben worden: Schwefel (S. 265), Gasschwefel (S. 271), Schwefelkies (S. 273), Zinkblende (S. 289), Chilisalpeter (S. 306), Salpetersäure (S. 324).

Betriebskontrolle.

Man beobachtet beim Bleikammerbetriebe eine ganze Anzahl von Faktoren, welche für den regelmäßigen und günstigen Verlauf des Prozesses zusammenwirken müssen, nämlich die Temperatur an verschiedenen Stellen des Systems, die Farbe der Kammergase, die Zugverhältnisse, die Stärke der Tropf- und Bodensäure, der Gay-Lussac- und Glovers äure (auch die Temperatur der letzteren), den Gehalt der Säuren an Stickstoffoxyden, die Zusammensetzung der Gase etc.

Es ist nicht Sache dieses Werkes, die dabei zu beachtenden Regeln und die daraus zu ziehenden Schlüsse ausführlich zu erörtern; man findet dies im 7. Kapitel von Lunges Handbuch der Sodaindustrie, 3. Aufl., I, 599 ff. Hier sind nur die dabei in Anwendung kommenden Untersuchungsmethoden, soweit sie dem Chemiker obliegen, zu beschreiben.

Untersuchung der Gase.

Wir haben zu unterscheiden: Eintrittsgase, Kammergase von verschiedenen Stellen des Systems und Austrittsgase hinter dem Gay-Lussacturm.

Die Untersuchung der Eintrittsgase (Röstgase von den Schwefel-, Pyrit-, Blendeöfen) ist bei der Erzeugung der schwefligen Säure beschrieben worden (S. 298). Sie erstreckt sich also nur auf die Bestimmung des Schwefeldioxyds und Schwefeltrioxyds. Die Bestimmung des Sauerstoffs daneben vorzunehmen, ist unnötig, da dieser im reziproken Verhältnisse zu den Säuren des Schwefels stehen muß.

Die Untersuchung der Kammergase erfolgt meist nur durch Beobachtung ihrer Farbe (vor allem im hinteren Teile des Systems und am Ausgange), der Temperatur (vermittelst an verschiedenen Stellen der Kammerwand eingelassener Thermometer) und Messung des Druckes, unter dem sie stehen, wozu die S. 186 ff. beschriebenen Manometer und Anemometer dienen, der aber oft nur in ganz roher Weise durch Lüften von Stopfen oder hydraulisch abgesperrten Glocken beobachtet wird.

Eine chemische Analyse der Kammergase wird in der Regel nicht vorgenommen; sie ist sehr umständlich und zeitraubend, auch ist unter gewöhnlichen Umständen wenig daraus zu lernen, da es beim laufenden Betriebe kaum möglich ist, wirkliche Durchschnittsproben zu erhalten, und sie ist auch gar nicht nötig, da der Betrieb ganz gut nach den Analysen der Eintritts- und Austrittsgase geregelt werden kann. Sollen für einen bestimmten Zweck einmal ausnahmsweise die Kammergase untersucht werden, so kann dies im ganzen nach den für die Untersuchung der Austrittsgase vorgeschriebenen Methoden geschehen. Für genauere Untersuchungen sei auf die von Lunge und Naef angewendeten Methoden verwiesen (Chem. Ind. 1884, 5).

Untersuchung der Austrittsgase aus dem Gay-Lussacturm. Diese Gase werden in erster Linie auf ihren Sauerstoffgehalt untersucht, was einer der wichtigsten Faktoren für Regelung des Betriebs im ganzen und für diejenige der Schieberstellung im Austrittsrohre im besonderen ist. In den nichtenglischen Fabriken begnügt man sich oft mit dieser Bestimmung, während in den englischen und neuerdings auch in Deutschland infolge der gesetzlichen Vorschriften die Endgase auch auf ihren Säuregehalt untersucht werden müssen.

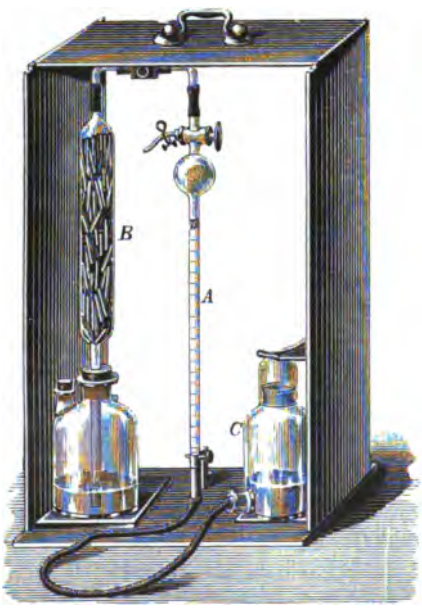
1. Bestimmung des Sauerstoffes. Man absorbiert den Sauerstoff aus dem Gase und bestimmt ihn durch die Volumverminderung. Zur Absorption dient in der Praxis entweder eine alkalische Lösung von Pyrogallol, welche aber sehr häufig erneuert werden muß und dadurch Mühe und Kosten verursacht, oder viel besser feuchter Phosphor in ganz dünnen Stengelchen, mit dem man viele Hunderte von Analysen hintereinander vornehmen kann. Nur ist zu beachten, daß der Phosphor bei Temperaturen unter 16° auf den Sauerstoff nicht einwirkt; wenn also die Bestimmung an einem kälteren Orte vorgenommen werden muß, so muß das Absorptionsgefäß in passender Weise etwas erwärmt werden.

Da das Wasser auch die Säuren aufnehmen würde, so muß das Gas vor Absorption des Sauerstoffs durch eine Lösung von Natron streichen.

Wenn man nur, wie dies das Gewöhnlichste ist, im Laufe des Tages mehrmals Einzelproben machen will, so braucht man keinen Aspirator anzuwenden; es genügt, dazu die Gasbürette selbst zu verwenden, in die man 3—4 mal hintereinander aus der dazu bestimmten Öffnung im Gasabzugsrohre oder sonst woher Gas aussaugt und wieder ausstößt, worauf man annehmen kann, daß man nun das Gas aus dem Innern des Austrittsrohres in die Bürette bekommen hat und zur Analyse desselben schreitet.

Sehr empfehlenswert ist es allerdings, daneben noch eine Dauerprobe zu machen, d. h. während des ganzen Tages und der Nacht das Gas langsam in ein Gefäß abzusaugen, aus dem man dann eine Probe zur Analyse entnimmt. Hierzu kann man einen beliebigen Aspirator aus Holz oder auch aus Metall verwenden, wenn man vorher die Säuren aus dem Gase entfernt. Dazu kann also z. B. ganz vorzüglich der weiter unten für die Bestimmung der Säuren selbst beschriebene Apparat dienen. Sonst kann man aber auch einfachere Vorrichtungen anwenden; nur müssen sie gestatten, in 24 Stunden mindestens 10 Liter anzusaugen und zu messen, um eine brauchbare Durchschnittsprobe zu erhalten.

Fig. 108.



Die Beschreibung und Abbildung eines sehr guten Apparates zur Untersuchung der Endgase von Strype findet sich in Lunges Sodaindustrie, 3. Aufl., I, 652. Die von Davis (Chem. News **41**, 188), Lovett (J. Soc. Chem. Ind. 1882, 210) und Pringle (ebend. 1883, 53) beschriebenen Apparate besitzen keinen besonderen Wert.

Die Bestimmung des Sauerstoffs erfolgt am besten durch feuchten Phosphor in einem Orsat-Apparate (S. 221) mit zwei Absorptionsgefäßen, von denen das erste mit Kalilauge zur Entfernung der sauren Gase, das zweite mit sehr dünnen Stengelchen von Phosphor gefüllt ist. Die Manipulation ist ganz dieselbe wie bei den Analysen der Rauchgase (S. 221). Man beachte aber namentlich, daß die Temperatur

mindestens 16°, besser 18°, betragen muß, andernfalls muß der Apparat etwas erwärmt werden (S. 335).

Von anderen Apparaten sei angeführt der von Cl. Winkler abgeänderte Lindemannsche Apparat (Winkler, Techn. Gasanalyse 3. Aufl., S. 106), Fig. 108. Die Messröhre *A* trägt oben einen Dreiweghahn; sie hält 100 ccm, wovon die untersten 25 ccm in dem zylindrischen Teile enthalten sind, der in $^1/_{10}$ ccm geteilt ist. *B* ist das mit dünnen Phosphorstengelchen gefüllte Absorptionsgefäß, *C* die Niveauflasche. Die Handhabung ist genau wie beim Orsat-Apparat, von dem in der Tat der vorliegende nur ein Abschnitt ist.

Der Apparat von M. Liebig (Post, Chem.-techn. Analyse, 2. Aufl., I. 700) arbeitet mit Pyrogallol-Kali; man saugt das Gas vermittels eines Kautschukbeutels in eine 50 ccm-Pipette und drückt es aus dieser durch die Absorptionsflüssigkeit hindurch in ein graduiertes Meßrohr.

2. Untersuchung auf Säuren. Will man nur die noch vorhandene SO_2 ermitteln, so läßt sich dies nicht nach der Reich'schen Methode (S. 299) tun, weil dabei die salpetrigen Gase störend wirken. Man saugt deshalb ein bestimmtes Volumen der Austrittsgase durch Sodalösung und gießt letztere nach starker Verdünnung mit Wasser in Chlor- oder Bromwasser. Die mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit wird erwärmt und mit Chlorbaryum gefällt. Je 1 g schwefelsaurer Baryt entspricht 96,17 ccm Schwefeldioxyd.

Für eine vollständigere Untersuchung dienen die folgenden Vorschriften. Man bestimmt die Säuren des Schwefels einerseits, sowie diejenigen des Stickstoffs andererseits alle zusammen, gleichviel auf welcher Oxydationsstufe sie stehen. Folgende Vorschriften stimmen im wesentlichen mit den 1878 von dem Verein englischer Sodafabrikanten erlassenen überein, sind jedoch in einigen analytischen Einzelheiten verbessert und für die deutschen Verhältnisse modifiziert.

Man saugt kontinuierlich ein wenig von dem aus dem Gay-Lussacturm austretenden Gase mittels irgend eines konstant wirkenden Aspirators ab, und zwar in 24 Stunden mindestens $^1/_2$ cbm (in England 24 Kubikfuß = 0,68 cbm). Das abgesaugte Volumen V muß man hinreichend genau messen können, z. B. durch Eichung des Aspirators oder mittels eines Gaszählers; es wird mittels der Tabellen VI und VII auf 0° und 760 mm reduziert und heißt nun V^1. Um praktische Vergleichungen zu ermöglichen, gibt man bei den Berichten die Anzahl von Kubikmetern Kammerraum für jedes in den 24 Stunden verbrannte und in die Kammern gelangende Kilogramm Schwefel an (berechnet nach wöchentlichem Durchschnitt); ferner die Entfernung des Probierloches von dem Punkte, wo die Gase den Turm verlassen. Das Gas wird durch vier Absorptionsflaschen gesaugt, von denen jede 100 ccm Flüssigkeit enthält, die eine mindestens 75 mm

hohe Säule bilden soll. Die Öffnung der Einlaßröhren darf nicht über $^1/_2$ mm betragen (durch einen Normaldraht zu messen). Die drei ersten Flaschen enthalten je 100 ccm salpeterfreies Normalnatron (31 g Na_2O pro Liter), die vierte 100 ccm destilliertes Wasser. Die Gase werden untersucht 1. auf Gesamtacidität (gemessen als SO_3), 2. Schwefel, 3. Stickstoff in Form von Säuren, letztere beide gemessen in Gramm pro Kubikmeter des Gases (reduziert auf 0° und 760 mm). Man verfährt wie folgt:

Man vereinigt den Inhalt der vier Flaschen, spült mit wenig Wassser nach und teilt das Ganze in drei Teile, wovon der dritte nur zur Reserve dient. Das erste Drittel wird mit Normalschwefelsäure (49 g H_2SO_4 in 1 l) oder Normalsalzsäure zurücktitriert und dadurch der Gesamtgehalt an Säuren: SO_2, H_2SO_4, N_2O_3, HNO_3, gemessen; die verbrauchten Kubikzentimeter Schwefelsäure nennt man x. Das zweite Drittel wird allmählich in eine warme, mit viel reiner Schwefelsäure versetzte Lösung von übermangansaurem Kali gegossen, von dem noch ein kleiner Überschuß bleiben soll, den man durch einige Tropfen Schwefligsäurelösung soweit wegnimmt, daß nur eine schwache Rosafärbung bleibt. Jetzt sind alle Stickstoffsäuren als Salpetersäure vorhanden, ohne daß überschüssige SO_2 da wäre. Man bestimmt die Salpetersäure durch ihre Wirkung auf Eisenvitriol. Hierzu bringt man in einen Kolben 25 ccm einer Lösung, welche im Liter 100 g kryst. Eisenvitriol und 100 g reine Schwefelsäure enthält, setzt noch 20—25 ccm konzentrierte reine Schwefelsäure zu und läßt erkalten, worauf man das mit Chamäleon etc. behandelte Gemisch zusetzt. Durch den Stopfen der Flasche gehen zwei Röhren, von denen die eine mit einem konstant wirkenden Kohlensäureapparate verbunden, die andere durch etwas Wasser abgeschlossen ist. Man verdrängt die Luft durch CO_2 und erhitzt so lange, bis die Flüssigkeit, welche sich zuerst durch NO dunkel färbt, vollkommen hellgelb geworden ist. Dies kann $^1/_4$—1 Stunde dauern, je nach der Menge der Salpetersäure und der zugesetzten Schwefelsäure. Das nicht durch die Salpetersäure oxydierte Eisenoxydul wird zurücktitriert mittels einer Halbnormal-Chamäleonlösung, d. i. einer solchen, welche pro Kubikzentimeter 0,004 g Sauerstoff abgibt (Bereitung und Prüfung derselben S. 120 ff.); die verbrauchten Kubikzentimeter desselben heißen y. Da der Titer der oben erwähnten Eisenvitriollösung sich ziemlich schnell ändert, so muß man sie jeden Tag mit der Chamäleonlösung vergleichen, indem man 25 ccm mit derselben Pipette entnimmt, welche für den beschriebenen Apparat dient, und diese mit dem Chamäleon titriert; die bei dieser Titerstellung verbrauchten Kubikzentimeter Chamäleon heißen z. Man findet nun die gesuchten Größen aus den ermittelten Zahlen x, y und z durch folgende Gleichungen:

1. Gasamtacidität, ausgedrückt in g SO_3 pro Kubikmeter = $\frac{0{,}120\,(100-x)}{V^1}$.

2. Schwefel in g pro Kubikmeter = $\frac{0{,}008\,(600-6x-z+y)}{V^1}$

3. Stickstoff in g pro Kubikmeter = $\frac{0{,}007\,(z-y)}{V^1}$.

Statt der eben beschriebenen, etwas umständlichen und langwierigen Methode kann man sich für die meisten Fälle mit einer einfachen Bestimmung der Gesamtacidität begnügen und diese dann mit Zehntel-Normalnatron und Phenolphtalein entweder nach Lunge in dem S. 302 beschriebenen Apparate oder in der unten beschriebenen Zehnkugelröhre vornehmen. (In England ist die erlaubte Maximalgrenze 4 Grains pro Kubikfuß = 9,15 g SO_3 pro cbm des Kamingases; in Deutschland bei Austrittsgasen von Schwefelkies 5 g, bei Blende 8 g, alle Säuren berechnet als SO_3).

Die englischen Alkaliinspektoren bedienen sich neuerdings zur Absorption der Säuren eines Gemisches von 1 Vol. $^1/_2$ N.-Alkalilauge und 10 Vol. neutralisiertem Wasserstoffsuperoxyd, da bei Anwendung von Alkali allein störende Nebenreaktionen zwischen Sulfiten und Nitriten vorkommen können. (Carpenter und Linder, Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, 1490.)

3. Stickoxyd kann immer noch in den Austrittsgasen enthalten sein, auch wenn sie durch die Absorptionsflaschen gegangen sind. Will man es bestimmen, so schaltet man zwischen der letzten Flasche des in vorigem Abschnitte beschriebenen Apparates und dem Aspirator ein Zehnkugel-Absorptionsrohr, Fig. 109, ein. Man füllt es mit 30 ccm Halbnormal-Chamäleon und setzt 1 ccm Schwefelsäure von 1,25 spez. Gewicht zu. Nachdem das Gas 24 Stunden durchgegangen ist, entleert man die Röhre und spült nach. Man setzt jetzt 50 ccm Eisenvitriollösung zu (deren Titer nach dem vorigen Abschnitte = 2 z ccm Chamäleon ist) und titriert die dadurch entfärbte Flüssigkeit mit Chamäleonlösung, bis wieder Rosafarbe eintritt; die verbrauchten ccm des letzteren heißen u. Das Stickoxyd hat nun verbraucht (30 + u — 2 z) ccm Halbnormal-Chamäleon, entsprechend Stickstoff in Gramm pro Kubikmeter des durch den Aspirator angezeigten Gasvolums V^1:

$$N = \frac{0{,}007\,(30+u-2z)}{3\,V^1}$$

Statt des hier abgebildeten Absorptionsrohres kann man auch eine Winklersche Schlange oder ein sonst passendes Instrument anwenden.

Zur Prüfung, ob alles Stickoxyd absorbiert ist, kann man nach meiner Untersuchung (Zsch. angew. Ch. 1890, 568) das von mir (teilweise

nach Ilosvay) abgeänderte Griesssche Reagens (α-Naphtylamin + Sulfanilsäure) anwenden, indem man dem die Zehnkugelröhre verlassenden Gase Luft beimengt und auf die dadurch entstehenden höheren Stickoxyde prüft. Es wurde dabei auch bei möglichst vollkommener Absorption eine schwache, aber für die meisten praktischen Zwecke zu vernachlässigende Rötung mit dem genannten Reagens konstatiert.

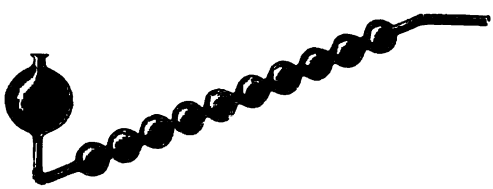
Nach Divers (Journ. Chem. Soc. 1899, **75**, 82) soll sich eine konzentrierte alkalische Lösung von Natrium- oder Kaliumsulfit sehr gut zur Absorption des Stickoxydes bei Gasanalysen eignen.

v. Knorre und Arndt (Berl. Ber. 1899, 2136) mengen das Gas mit Wasserstoff und leiten es sehr langsam durch eine hellrot glühende Drehschmidtsche Platinkapillare (bei zu schnellem Durchleiten oder zu geringer Erhitzung entsteht etwas Ammoniak). Die Reaktion ist:

$$\underset{(4\text{ Vol.}}{2\,NO} + \underset{4\text{ Vol.}}{2\,H_2} = \underset{}{2\,H_2O} + \underset{2\text{ Vol.)}}{N_2}.$$

Folglich entspricht jedem Vol. NO eine Kontraktion von $1^1/_2$ Vol.

Fig. 109.



v. Knorre gibt an (Chem. Ind. 1902, 534), daß man Stickoxyd bequemer als durch angesäuerte Permanganatlösung durch ein Gemisch von 5 Vol. gesättigter Kaliumbichromatlösung mit 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure absorbieren könne, das bei Zimmertemperatur durchaus haltbar ist, mit indifferenten Gasen geschüttelt, keinen Sauerstoff abgibt und das Stickoxyd quantitativ zu Salpetersäure oxydiert. Ein Wiederabgeben des Stickoxyds an indifferente Gase, wie es bei Ferrosulfat eintritt, kann deshalb nicht vorkommen. (Dieses Absorptionsmittel eignet sich demnach sehr gut zur Entfernung von Stickoxyd aus Gasgemengen und wohl auch zur Bestimmung größerer Mengen davon; für Bestimmung kleiner Mengen, wie im vorliegenden Falle, wird die Absorption durch saures Permanganat und Rücktitrieren des letzteren, wie oben beschrieben, vorzuziehen sein.)

4. Stickoxydul in Kammergasen oder Austrittsgasen ist bisher kaum je bestimmt worden. In der Tat sind die früher bekannten Methoden von Cl. Winkler (Industriegase II, 429: Umwandlung des von

Säuren des Stickstoffs und Sauerstoff befreiten, mit überschüssigem Wasserstoff gemischten Gases durch schwach erhitzten Palladiumasbest zu Ammoniak) und von Lunge (Berl. Ber. 1881, S. 2188: Ausschütteln des mit konz. Kalilauge und Chamäleon behandelten Gases mit absolutem Alkohol und Zersetzung des aus diesem ausgetriebenen Gases durch glühenden Palladiumdraht in N_2 und O) bei so kleinen Mengen von N_2O neben enorm großen Mengen von N etc. ganz ungenügend. Eher könnte man an die von Pollak ausgearbeiteten Verfahren (Treadwell a. a. O. S. 538) denken. Man verbrennt das Gemenge von NO, N_2O und N, dem man den Sauerstoff vorher durch feuchten Phosphor entzogen hat, in der Drehschmidtschen Kapillare entweder mit Wasserstoff oder mit Kohlenoxyd. Man notiert im ersten Falle die Kontraktion V_c, fügt dem Gasreste Sauerstoff zu und verbrennt wieder in der Kapillare. $^2/_3$ der eintretenden Kontraktion ist gleich dem bei der ersten Verbrennung nicht bestimmten Wasserstoff, der, von der ursprünglichen Wasserstoffmenge abgezogen, den verbrauchten Wasserstoff V_w ergibt. Nun hat man:

$$1.\quad x\,N_2O + y\,NO + 2\,N = V$$
$$2.\quad x + {}^3/_2\,y = V_c$$
$$3.\quad x + y \quad = V_w,$$

woraus sich berechnet:

$$x = 3\,V_w - 2\,V_c$$
$$y = 2\,(V_c - V_w)$$
$$2 = V - V_w.$$

Im zweiten Falle (Verbrennung mit Kohlenoxyd) bestimmt man die Kontraktion V_c und darauf das gebildete $CO_2 = V_k$. Dann hat man:

$$1.\quad x\,N_2O + y\,NO + 2\,N = V$$
$$2.\quad {}^1/_2\,y = V_c$$
$$3.\quad x + y = V_k,$$

woraus sich berechnet:

$$x = V_k - 2\,V_c$$
$$y = 2\,V_c$$
$$z = V - V_k.$$

(Begründung dieser Formeln a. a. O.)

5. Verluste an Schwefel. Ich habe (Dingl. Journ. 226, 634; Sodaind. 3. Aufl. I) eine Formel angegeben, die gestattet, aus der Menge des Sauerstoffs in den Endgasen die Menge des verbrannten Schwefels in Gramm pro Liter der Austrittsgase zu berechnen, woraus sich durch Vergleich mit den in diesen enthaltenen Säuren des Schwefels der Verlust an letzterem ergibt. Diese Formel ist:

$$x = (20{,}95 - a)\,0{,}009637\,\frac{1}{1{,}00367\,t}\,\frac{h}{760},$$

worin x die Menge des gesamten verbrannten Schwefels in Gramm pro Liter der Austrittsgase, a den Sauerstoffgehalt des Austrittsgases in Prozent, t die Temperatur desselben, h den Luftdruck bedeutet.

Untersuchung der Betriebssäuren.

Man sieht jeden Tag mehrmals nach, was die Stärke der aus den Säuretischen im Innern der Bleikammern heraustropfenden Säure ist, und überzeugt sich auch mindestens durch eine rohe Probe von deren Gehalt an nitroser Säure. Natürlich kann man diesen auch durch Titrieren mit Chamäleon genauer ermitteln. Ebenso nimmt man auch Proben von der Bodensäure.

Zur Aufnahme der Tropfsäure empfehle ich (Sodaind., 3. Aufl., I, 442) statt der gewöhnlichen größeren Zylinder mit Baumé-Spindeln von voller Länge die wohl zuerst in der Hermania in Schönebeck eingeführten, nur 20 ccm haltenden Zylinder mit kleinen, nur ca. 20 Baumé-Grade umfassenden Aräometern, in denen sich die Säure sehr schnell (etwa alle 10 Minuten) erneuert.

Zur schnellen, rohen Ermittelung des „Nitrose"-Zustandes der Tropfsäure gebe ich a. a. O. S. 618 folgende, einem System von 4 Probierstellen angepaßte Anleitung. Ein Gestell mit acht gewöhnlichen Reagierzylindern von 13 cm Höhe wird, so oft die Probe gemacht werden soll (mindestens einmal, besser zweimal täglich), in der Weise benutzt, daß dem Augenmaße nach (oder bis zu einer eingeritzten Marke) je ein Zylinder mit der Bodensäure und einer mit der Tropfsäure aller Kammern in regelmäßiger Reihenfolge bis zu einer Höhe von 10 cm gefüllt wird. Zugleich wird die Stärke aller acht Säureproben mit dem Aräometer ermittelt und unter die einzelnen Gläser an den Fuß des Reagiergestelles geschrieben. Alsdann schichtet man auf die Flüssigkeit eines jeden Glases vorsichtig etwa 1 cm hoch eine konzentrierte Lösung von Eisenvitriol (welche nicht eisenoxydfrei zu sein braucht). Bei Anwesenheit sehr geringer Spuren von Salpetersäure oder der niedrigeren Stickstoffsäuren entsteht ein gelblicher Ring an der Berührungszone. Bei größerem Gehalt an Stickstoffsäuren wird der Ring dunkler, bei noch größerem färbt sich die ganze Eisenvitriollösung tief dunkelbraun bis schwarz; sie kommt dann sogar leicht ins Aufbrausen, indem durch die Erhitzung das mit schwarzer Farbe gelöste Stickoxyd wieder ausgetrieben wird. Durch bloßen Anblick dieser verschiedenen Farben in ihrer Aufeinanderfolge von Kammer zu Kammer in Verbindung mit der Grädigkeit und der Kammergasfarbe selbst wird schon ein sehr deutliches Bild des

Kammerprozesses, wie er gerade vor sich geht, erhalten. Wenn dazu noch die Bestimmung des Schwefeldioxyds im Eintritts- und des Sauerstoffs im Austrittsgase kommt, so ist das Bild ganz vollständig.

Die Bodensäure der ersten Kammer soll gar keine Reaktion auf salpetrige Säure zeigen. In den mittleren Kammern soll die Bodensäure eine schwache, die Tropfsäure eine stärkere Reaktion auf salpetrige Säure geben. Die Bodensäure der letzten Kammer soll eine wenigstens mäßig starke, die Tropfsäure eine ganz starke Reaktion zeigen.

Bei Gegenwart von Selen ist die Eisenvitriolprobe nicht so leicht anzuwenden, gelingt aber bei einiger Übung doch.

Zur quantitativen Bestimmung der Stickstoffsäuren in der Schwefelsäure bediente man sich früher allgemein der Kaliumbichromatmethode, die aber wohl überall mit der Chamäleonmethode vertauscht worden ist, da der Übergang bei der letzteren ungleich schärfer als bei der ersteren (wo er aus braun nach braungrün, gelbgrün und schließlich blaugrün stattfindet) zu beobachten ist. Wir sehen daher von ihrer Beschreibung ab. Die Chamäleonmethode siehe bei der Gay-Lussacsäure (S. 344).

Man hat versucht, durch Messung der aus den Säuretischen abtropfenden Säure auch die Menge der täglich produzierten Schwefelsäure abzuleiten. Dies ist aber, wie ich Zsch. angew. Ch. 1889, 265 gezeigt habe, völlig unzulässig. Die Tropftische werden nämlich bei dieser Methode als Anprallflächen wirken und messen durchaus nicht die an der betreffenden Stelle der Kammer wirklich neu gebildete Säuremenge, sondern rufen die lokale Niederschlagung einer viel größeren Säuremenge hervor, sei es auf mechanischem Wege durch Vereinigung von Nebel zu Tropfen, sei es durch die beim Anprallen an die feste Wand bewirkte Mischung und gegenseitige Reaktion der Kammergase.

Die Ausbeute an Kammersäure ermittelt man also direkt aus dem Säurestand in der Kammer, welcher sich durch ein mit dem Innern derselben kommunizierendes Gefäß beobachten läßt. Zweckmäßig legt man sich für jede Bleikammer eine Tabelle an, aus der man nach Beobachtung des Säurestandes die gebildete Menge Schwefelsäure in Litern ablesen kann. Durch gleichzeitige aräometrische Feststellung der Stärke der Säure erfährt man die in den einzelnen Kammern erzeugte Gewichtsmenge.

Prüfung der Gloversäure. Man ermittelt deren Stärke (60 bis 62° B.) und ihre Temperatur, falls sie gleich wieder auf den Gay-Lussac gepumpt werden soll; dann ihren Gehalt an nitrosen Verbindungen, wenn sie davon mehr als Spuren enthält. (Prüfung auf diese bei dem Endprodukte, d. h. der fertigen Schwefelsäure. S. 380). Die Prüfung erfolgt dann ganz wie bei der „Nitrose“ vom Gay-Lussac.

Prüfung der Gay-Lussacsäure (Nitrose). Meist bestimmt man in dieser nur die salpetrige Säure, welche allerdings darin nicht in freiem Zustande, sondern als Nitrosylschwefelsäure, $SO_2(OH)(ONO)$, enthalten ist. Nur in schlechten Nitrosen kommt daneben noch Salpetersäure vor, was man durch Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Nitrometer ermittelt.

Die Bestimmung der salpetrigen Säure erfolgt heut wohl nirgends mehr nach der Bichromatmethode (s. o.), sondern allgemein nach der Chamäleonmethode, und zwar in der ihr von mir gegebenen Form, nachdem ich (Berl. Ber. **10**, 1075) die Ungenauigkeit aller früheren Methoden nachgewiesen hatte, bei denen leicht ein Entweichen von Stickoxyd und eine Bildung von Salpetersäure vor der Einwirkung des Chamäleons stattfand. Man bedient sich dabei der Halbnormal-Chamäleonlösung, deren Bereitung und Titerstellung S. 120 ff. beschrieben worden ist. Wesentlich ist, daß immer die nitrose Säure in das Chamäleon einfließen muß, nie umgekehrt. Man verfährt also wie folgt: Man bringt die nitrose Schwefelsäure in eine Glashahnbürette und läßt sie unter Umschütteln in eine abgemessene, mit der fünffachen Menge warmen (30—40°) Wassers verdünnte Menge $^1/_2$N.-Chamäleon einfließen, bis die Farbe eben verschwunden ist. (Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Reaktion zu langsam vor sich; bei zu hoher Temperatur oder in zu konzentrierten Lösungen scheidet sich braunes MnO_2 aus, was lästig ist, aber immer noch die Arbeit zu Ende zu führen gestattet, da es sich später wieder auflöst.) Je nachdem man eine starke Nitrose oder eine nur wenig N_2O_3 enthaltende Schwefelsäure zu untersuchen hat, nimmt man mehr oder weniger Chamäleon, indem man immer berücksichtigt, daß jedes Kubikzentimenter desselben 0,00951 g N_2O_3 anzeigt. Bei Kammersäuren u. dgl. nimmt man daher höchstens 5 ccm, bei guten Nitrosen bis 50 ccm Chamäleon. Die Menge des Chamäleons heiße z, die der dafür verbrauchten Nitrose y. Man erfährt die Menge von N_2O_3 in g pro Liter der Säure durch die Formel $\frac{95{,}1\ x}{y}$. Statt 9,51 setzt man für NO_3H: 15,76; für Salpetersäure von 36° B. (bei 15° C.): 29,77; für Salpetersäure von 40° B.: 25,52; für $NaNO_3$: 21,27.

Folgende Tabelle (S. 345) erspart die Rechnung für alle Fälle, in denen man 50 ccm Halbnormal-Chamäleon anwendet. Es finden sich darin in der Spalte y die verbrauchten Kubikzentimeter der Nitrose, in der Spalte a der Gehalt in g pro Liter, in b der Gehalt in Gewichtsprozenten bei Annahme von 60 grädiger Nitrose. (Bei anderem spez. Gewicht erfährt man die Gewichtsprozente, indem man die Zahlen der Spalte a durch 10 × dem spez. Gewicht der Säure dividiert.)

Tabelle für Bestimmung der salpetrigen Säure in Nitrosen

bei Anwendung von 50 ccm Halbnormal-Chamäleonlösung, ausgedrückt in NO_3H, NO_3Na, Salpetersäure von 36° und von 40° Baumé bei 15° C. Die Gewichtsprozente beziehen sich auf 60grädige Schwefelsäure als Einheit.

Verbr. Säure y ccm	NO_3H		NO_3Na		Salpetersäure 36° Baumé		Salpetersäure 40° Baumé	
	a g pro Liter	b Gew.-Prozent	a g pro Liter	b Gew.-Prozent	a g pro Liter	b Gew.-Prozent	a g pro Liter	b Gew.-Prozent
10	78·8	4·62	106·2	6·22	148·9	8·71	127·7	7·48
11	71·6	4·20	96·5	5·65	135·3	7·92	116·0	6·80
12	65·7	3·85	88·5	5·18	124·2	7·27	106·4	6·23
13	60·6	3·55	81·7	4·78	114·5	6·70	98·2	5·75
14	56·2	3·28	75·9	4·44	106·0	6·20	90·9	5·31
15	52·5	3·07	70·8	4·14	97·3	5·80	85·0	4.97
16	49·3	2·89	66·4	3·91	93·2	5·45	79·9	4·68
17	46·3	2·71	62·5	3·65	87·5	5·12	75·0	4·39
18	43·7	2·56	59·0	3·45	82·6	4·84	70·8	4·15
19	41·5	2·43	55·9	3·27	78·4	4·58	67·2	3·95
20	39·3	2·30	53·1	3·11	74·3	4·34	63·7	3·73
21	37·5	2·19	50·6	2·96	70·9	4·14	60·7	3·55
22	35·7	2·09	48·3	2·82	67·5	3·95	57·8	3·39
23	34·2	2·00	46·3	2·71	64·6	3·77	55·3	3·24
24	32·8	1·92	44·4	2·60	62·0	3·62	53·0	3·11
25	31·5	1·84	42·5	2·49	59·4	3·47	51·0	2·98
26	30·3	1·77	40·8	2·39	57·1	3·33	49·0	2·87
27	29·1	1·71	39·4	2·30	55·0	3·23	47·3	2·76
28	28·1	1·64	38·0	2·22	53·0	3·10	45·5	2·66
29	27·1	1·58	36·7	2·15	51·1	2·98	44·0	2·57
30	26·3	1·54	35·5	2·08	49·6	2·91	42·5	2·49
31	25·5	1·49	34·3	2·01	48·2	2 82	41·3	2·42
32	24·6	1·44	33·3	1.95	46·5	2·72	40·0	2·34
33	23·9	1.40	32·3	1.89	45·0	2·64	38·6	2·27
34	23·2	1·36	31·3	1·84	43·7	2·56	37·5	2·20
35	22·5	1·32	30·4	1·78	42·5	2·49	36·5	2·13
36	21·9	1·28	29·5	1·73	41·3	2·42	35·5	2·07
37	21·3	1·25	28·7	1·68	40·3	2·36	34·5	2·02
38	20·7	1·21	28·0	1·64	39·3	2·28	33·5	1·96
39	20·2	1·18	27·3	1·60	38·2	2·23	32·7	1·91
40	19·7	1·15	26·6	1·56	37·2	2·17	31·8	1·86
41	19·2	1·12	25·9	1·52	36·3	2·12	31·1	1·81
42	18·8	1·10	25·3	1·48	35·5	2·08	30·4	1·78
43	18·3	1·07	24·7	1·45	34·5	2·02	29·7	1·74
44	17·9	1·05	24·2	1·42	33·8	1·98	29·0	1·70
45	17·5	1·02	23·6	1·38	33·1	1·93	28·3	1·66
46	17·1	1·00	23·1	1·35	32·3	1·89	27·6	1·62
47	16·8	0·98	22·6	1·32	31·7	1·85	27·1	1·59
48	16·4	0·96	22·2	1·30	31·0	1.81	26·6	1·56
49	16·1	0·94	21·7	1·27	30·3	1·78	26·0	1·53
50	15·8	0·925	21·3	1·25	29·8	1·74	25·6	1·50
55	14·4	0·835	19·3	1·13	27·2	1·58	23·3	1·35
60	13·1	0·765	17·7	1·04	24·6	1·44	21·2	1·24
65	12·1	0·705	16·4	0·96	22·8	1·33	19·6	1·14
70	11·2	0·655	15·2	0·89	21·0	1·23	18·0	1·06
75	10·5	0·615	14·15	0·827	19·8	1·16	17·05	1·00
80	9·85	0·575	13·3	0·778	18·6	1·09	15·9	0·93
85	9·2	0·538	12·5	0·730	17·4	1·02	15·1	0·87
90	8·7	0·510	11·8	0·692	16·4	0·965	14·1	0·825
95	8·3	0·485	11·2	0·655	15·6	0·915	13·5	0·785
100	7·9	0·462	10·6	0·620	14·9	0·875	12·8	0·750

Riegler (Zsch. anal. Ch. **36**, 665) will die salpetrige Säure durch Wasserstoffsuperoxyd gasvolumetrisch bestimmen:

$$HNO_2 + H_2O_2 = H_2O + HNO_3.$$

Grützner (Arch. Pharm. 35, 241) bestimmt Nitrite durch Reduktion von Chlorsäure zu Chlorid, das dann nach Volhards Methode (S. 142) titriert wird: $3\,HNO_2 + HClO_3 = 3\,HNO_3 + HCl$.

Die Bestimmung des Gesamtgehalts an Stickstoffsäuren in der Nitrose erfolgt ganz allgemein durch das Nitrometer, dessen Gebrauch gerade für die Untersuchung der Nitrose schon S. 152 f. beschrieben ist. Wenn die Säure neben N_2O_3 noch merkliche Mengen von SO_2 enthält (der Geruch ist hierfür ein hinreichend feines Reagens), so setzt man ihr im Becher des Nitrometers ein wenig gepulvertes Kaliumpermanganat zu; ein größerer Überschuß davon stört den Prozeß sehr.

Das gefundene Gasvolumen muß man nach Beobachtung des Thermometers und Barometers mittels der Tabellen VI und VII auf 0° und 760 mm reduzieren, wenn man nicht das Gasvolumeter (S. 158) angewendet hat, bei dem die reduzierten Gasvolume direkt abgelesen werden. Im letzteren Falle wird man noch eher als beim einfachen Nitrometer lieber zur Anwendung eines besonderen Reaktionsgefäßes greifen (S. 164) und nur die Gasmessung im Gasmeßrohre vornehmen.

Aus dem reduzierten Volumen des Stickoxyds berechnet man die Stickstoffverbindungen nach folgender Tabelle, bei der darauf Rücksicht genommen ist, daß verschiedene Fabriken die Resultate auf verschiedene Einheiten zurückführen, und daß diese Bestimmungsart auch außerhalb der Schwefelsäurefabriken gebraucht wird. Die Spalte a bedeutet immer Milligramme, die Spalte b Gewichtsprozente für den Fall, daß man 1 ccm Säure von 60° Baumé angewendet hat (für andere spez. Gewichte sind die Zahlen von a zu Grunde zu legen, vgl. S. 344).

ccm NO	N		NO		N_2O_3	
	a mg	b Prozent	a mg	b Prozent	a mg	b Prozent
1	0·6272	0·0367	1·3419	0·0785	1·6993	0·0994
2	1·2544	0·0734	2·6838	0·1570	3·3986	0·1988
3	1·8816	0·1101	4·0257	0·2355	5·0979	0·2982
4	2·5088	0·1468	5·3676	0·3140	6·7972	0·3976
5	3·1360	0·1835	6·7095	0·3925	8·4965	0·4970
6	3·7632	0·2202	8·0514	0·4710	10·1958	0·5964
7	4·3904	0·2569	9·3933	0·5495	11·8951	0·6958
8	5·0176	0·2936	10·7352	0·6280	13·5944	0·7952
9	5·6448	0·3303	12·0771	0·7065	15·2937	0·8946

ccm NO	HNO_3		Salpetersäure 36° B.		$NaNO_3$	
	a mg	b Prozent	a mg	b Prozent	a mg	b Prozent
1	2·8165	0·1647	5·317	0·311	3·801	0·2228
2	5·6330	0·3294	10·634	0·622	7·602	0·4456
3	8·4495	0·4941	15·951	0·933	11·403	0·6684
4	11·2660	0·6588	21·268	1·244	15·204	0 8912
5	14·0825	0·8235	26·585	1·555	19·005	1·1140
6	16·8990	0·9882	31·902	1·866	22·806	1·3368
7	19·7155	1·1529	37·219	2·177	26·607	1·5596
8	22·5320	1·3176	42·536	2·488	30·408	1·7824
9	25·3485	1·4823	47·853	2·799	34·209	2·0052

100 T. Salpetersäure 36° B. entsprechen 71,39 T. reinem $NaNO_3$ oder 74,36 T. 96 proz. Chilisalpeter.

Verhältnis der drei Stickstoffsäuren zu einander. Um aus den Ergebnissen der Chamäleontitrierung und der Bestimmung des Gesamtstickstoffs als NO im Nitrometer das gegenseitige Verhältnis von N_2O_3, N_2O_4 und NO_3H in einem durch Schwefelsäure absorbierten Gemisch aller drei Stickstoffsäuren zu bestimmen, kann man folgende Formeln anwenden:

a = ccm NO, im Nitrometer gefunden.

b = ccm O, berechnet aus der Chamäleontitrierung (1 ccm O = 1,429 mg, also 1 ccm halbnormales Chamäleon = 0,004 g = 2,798 ccm Sauerstoff).

x = vol. NO entspr. dem vorhandenen N_2O_3.

y = vol. NO - - - N_2O_4.

z = vol. NO - - - NO_3H.

Wenn $4b > a$, so setzt man:

$x = 4b - a$; $y = 2(a - 2b)$ oder $= a - x$.

Wenn $4b < a$, so setzt man:

$y = 4b$; $z = a - 4b$.

Das heißt: Wenn der Sauerstoff mehr als ausreicht, um alle Stickstoffsäuren als aus N_2O_4 bestehend zu denken, so berechnet man sie als solches; bei mehr Sauerstoff rechnet man den Überschuß auf NO_3H, bei weniger Sauerstoff das Defizit auf N_2O_3 um. In Wirklichkeit enthalten die gewöhnlichen Nitrosen keine Untersalpetersäure, so daß man besser den ganzen Sauerstoffbedarf (durch Chamäleontitrierung ermittelt) als N_2O_3 oder Nitrosylschwefelsäure, und den Rest des Stickstoffs als NO_3H rechnet.

Endprodukt: Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure kommt in den Handel als Kammersäure von 50—53° B., als 60 grädige Säure (vom Gloverturm oder von Bleipfannen),

als gewöhnliche 66grädige Säure (93—95 Proz.), als extra konzentrierte Säure (96—98 Proz.), als technisches Monohydrat (99½ Proz.) und als rauchende Schwefelsäure, die wir später besonders behandeln.

Die wirkliche Schwefelsäure, meist als Monohydrat bezeichnet, H_2SO_4, hat bei 0° das spez. Gewicht 1,853, bei 15°, bezogen auf Wasser von 4°, nach verschiedenen Beobachtern 1,8372 bis 1,8384. Die Kais. Normal-Eichungs-Kommission (s. u.) berechnet die Dichte des wirklichen Monohydrats bei $\frac{15°}{4°}$ durch Extrapolition auf 1,8357; jedoch muß man bei dieser auffällig niedrigen Zahl bedenken, daß bei den merkwürdigen Unregelmäßigkeiten der Dichte dieser höchst konzentrierten Säuren jede Extrapolition viel Mißliches hat. Sowohl der Zusatz von SO_3 als auch der von wenig Wasser erhöhen das spezifische Gewicht, dessen Maximum (1,8415) zwischen 97 und 98 Proz. liegt. Das Monohydrat beginnt bei 290° zu sieden; anfangs entweicht etwas SO_3 und der Siedpunkt steigt bis 338°, wo etwa wieder 98 Proz. H_2SO_4 und 2 Proz. H_2O vorhanden sind. (Näheres Lunge, Sodaind., 3. Aufl., I, 144.)

In den meisten Fällen wird der Gehalt einer Schwefelsäure durch ihr spezifisches Gewicht ermittelt. Hierbei kommen leider außerhalb Englands überall Baumé-Aräometer zur Verwendung, über deren prinzipielle Unsicherheit man S. 179 ff. vergleichen möge. Abgesehen hiervon sind die früheren Gehaltstabellen für Schwefelsäure, namentlich für die höheren Grade ganz unzuverlässig. Ich arbeitete deshalb mit Isler auf Grund eigener Beobachtungen (Zsch. angew. Ch. 1890, 131) eine neue Gehaltstabelle aus, wobei die früher von mir mit Naef (Chem. Ind. 1883, 37) angestellten Beobachtungen von Säuren mit mehr als 90 Proz. benutzt wurden. Vollständige Klarheit ist in diesen Gegenstand durch eine außerordentlich eingehende, geradezu erschöpfende Arbeit gebracht worden, welche von den Herren Domke, Bein, Fischer u. a. ausgeführt und als 5. Heft der wissenschaftlichen Abhandlungen der Kaiserlichen Normal-Eichungs-Kommission 1904 erschienen ist. Diese Arbeit, welche in erster Linie behufs Feststellung der Normalien für Prozentaräometer unternommen worden war, ist mit solcher Sorgfalt ausgeführt worden, daß sie als maßgebend angesehen werden muß; sie enthält außerdem eine ausführliche Besprechung und Kritik aller bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiete. Wir geben aus ihr 1) die Tabelle zur Bestimmung reiner Schwefelsäure-Wasser-Mischungen aus dem Prozentgehalt für $\frac{15° C.}{4° C.}$ (mit Auslassung der fünften, nur rechnungsmäßig ermittelten Dezimalstelle, welche hier nur zur Abrundung der vierten verwendet worden ist), 2) die Tabelle zur Umwandlung der Dichten bei $\frac{15° C.}{4° C.}$ in Baumégrade der rationellen Skala, 3) einen Auszug aus der Tabelle für Reduktion der

bei anderen Temperaturen gefundenen Werte auf 15° C. (Das Original enthält noch viele andere, für uns weniger wichtige Tafeln, die wir schon des Raummangels wegen auslassen müssen.)

Die hier gegebenen Tabellen der Kais. Normal-Eichungs-Kommission beziehen sich auf den vorhin erwähnten Zweck und schreiten nach Prozenten der Schwefelsäure fort. Bequemer für den praktischen Gebrauch in den Fabriken und Laboratorien ist die Anordnung der von mir aus meinen mit Isler und Naef gemachten Versuchen berechneten Tabelle, wie sie in der letzten Auflage dieses Werkes und an vielen anderen Orten abgedruckt ist. Ich gebe deshalb auch diese Tabelle hier wieder, aber mit Umrechnung aller der Werte, welche von denen der Kais. Normal-Eichungs-Kommission um mehr als 0,1 Proz. abweichen, auf die von der Kommission gefundenen Werte. Größere Abweichungen finden sich fast garnicht unter dem spez. Gew. 1,560, wohl aber von dort bis 1,680, wo aus jetzt nicht mehr nachweisbaren Ursachen die Abweichungen bis ca. $^1/_4$ Proz. ansteigen. Einige noch etwas stärkere Abweichungen finden sich bei einigen höheren Konzentrationen, namentlich von 96 Proz. ab, wo aber die Gehaltsbestimmung durch das spez. Gew. bekanntlich ganz versagt und deshalb für die Praxis gar nicht in Frage kommt. Obwohl ich keinerlei Grund habe, die von mir mit Naef 1883 ausgeführten Bestimmungen, die wir stets alle beide zusammen gemacht haben, und die ich a. a. O. minutiös beschrieben habe, für weniger zuverlässig, als die der Herren von der K. N.-E.-K. zu halten, so habe ich, um Einheitlichkeit zu erreichen, hier die Zahlen der letzteren angenommen, umsomehr als, wie bemerkt, bei diesen Stärken die Vergleichung der Dichten mit den Prozentgehalten gar kein praktisches, vielmehr nur theoretisches Interesse hat. Möglicherweise kommt die stärkste vorkommende Abweichung (0,54 Proz.) bei 99$^1/_2$ Proz. daher, daß bei diesen höchsten Konzentrationen Säuren von verschiedener Darstellungsart bei gleicher chemischer Zusammensetzung doch verschiedene physikalische Eigenschaften besitzen können, was ich schon 1883 als denkbar hingestellt hatte, und was Koechlin und Gerber (zitiert von der K. N.-E.-K. S. 167) direkt erwiesen haben. Ich habe deshalb, wie gesagt, die Zahlen der K. N.-E.-K., wo sie um mehr als 0,1 Proz. von den meinigen abweichen, bei der Tabelle XXIV S. 354 ff. zu Grunde gelegt. Eine größere Sicherheit als auf 0,1 Proz. wird bei den Bestimmungen in der Praxis sicher nie erreicht werden, und dieser Grad von Genauigkeit ist für alle gewöhnlichen Zwecke umsomehr ausreichend, als in beiden Fällen (bei meinen Bestimmungen, wie auch bei denen der Kommission) von chemisch-reinen Säuren ausgegangen ist, was ja doch in der Praxis nie genau zutrifft. Übrigens benutzt die Normal-Eichungs-Kommission stets die Wasserstoffskala für die Temperaturbestimmungen, die bei 15° um 0,1° weniger als die Quecksilberskala zeigt.

Tafel

zur Bestimmung der Dichte reiner Schwefelsäure-Wasser-Mischungen aus dem Prozentgehalt.

Prozent Schwefelsäure	·0	·1	·2	·3	·4	·5	·6	·7	·8	·9
	Dichten bei + 15° C. für die nebenstehenden ganzen und obenstehenden Zehntel-Prozent Schwefelsäure. Einheit: Dichte des Wassers bei + 4° C.									
0	0·9991	0·9998	1·0005	1·0012	1·0019	1·0026	1·0033	1 0040	1·0047	1·0054
1	1·0061	1·0068	1·0079	1·0082	1·0088	1·0095	1·0102	1·0109	1·0116	1·0122
2	1·0129	1·0136	1·0143	1·0149	1·0156	1·0163	1·0170	1·0176	1·0183	1·0190
3	1·0197	1·0203	1·0210	1·0217	1·0224	1·0230	1·0237	1·0244	1·0251	1·0257
4	1·0264	1·0271	1·0277	1·0284	1·0291	1·0298	1·0304	1·0311	1·0318	1·0325
5	1·0332	1·0338	1·0345	1·0352	1·0359	1·0366	1·0373	1·0380	1·0386	1·0393
6	1·0400	1·0407	1·0414	1·0421	1·0428	1·0435	1·0442	1·0449	1·0456	1·0462
7	1·0469	1·0476	1·0483	1·0490	1·0497	1·0504	1·0511	1·0518	1·0525	1·0532
8	1·0539	1·0546	1·0554	1·0561	1·0568	1·0575	1·0582	1·0589	1·0596	1·0603
9	1·0610	1·0617	1·0624	1·0631	1·0638	1·0645	1·0653	1·0660	1·0667	1·0674
10	1·0681	1·0688	1·0695	1·0702	1·0710	1·0717	1·0724	1·0731	1·0738	1·0745
11	1·0753	1·0760	1·0767	1·0774	1·0781	1·0789	1·0796	1·0803	1·0810	1·0818
12	1·0825	1·0832	1·0839	1·0847	1·0854	1 0861	1·0868	1·0876	1·0883	1·0890
13	1·0898	1·0905	1·0912	1·0920	1·0927	1·0934	1·0942	1·0949	1·0956	1·0964
14	1·0971	1·0978	1·0986	1·0993	1·1000	1·1008	1·1015	1·1023	1·1030	1·1038
15	1·1045	1·1052	1·1060	1·1067	1·1075	1·1082	1·1090	1·1097	1·1105	1·1112
16	1·1120	1·1127	1·1135	1·1142	1·1150	1·1157	1·1165	1·1172	1·1180	1·1187
17	1·1195	1·1202	1·1210	1·1217	1·1225	1·1233	1·1240	1·1248	1·1255	1·1263
18	1·1270	1·1278	1·1286	1·1293	1·1301	1·1309	1·1316	1·1324	1·1331	1·1339
19	1·1347	1·1354	1·1362	1·1370	1·1377	1·1385	1·1393	1·1400	1·1408	1·1416
20	1·1424	1·1431	1·1439	1·1447	1·1454	1·1462	1·1470	1·1478	1·1485	1·1493
21	1·1501	1·1509	1·1516	1·1524	1·1532	1·1540	1·1548	1·1555	1·1563	1·1571
22	1·1579	1·1587	1·1594	1·1602	1·1610	1·1618	1·1626	1·1634	1·1641	1·1649
23	1·1657	1·1665	1·1673	1·1681	1·1689	1·1697	1·1705	1·1712	1·1720	1·1728
24	1·1736	1·1744	1·1752	1·1760	1·1768	1·1776	1·1784	1·1792	1·1800	1·1808
25	1·1816	1·1824	1·1832	1·1840	1·1848	1·1856	1·1864	1·1872	1·1880	1·1888
26	1·1896	1·1904	1·1912	1·1920	1·1928	1·1936	1·1944	1·1952	1·1960	1·1968
27	1·1976	1·1984	1·1992	1·2000	1·2008	1·2016	1·2025	1·2033	1·2041	1·2049
28	1·2057	1·2065	1·2073	1·2081	1·2089	1·2098	1·2106	1·2114	1·2122	1·2130
29	1·2138	1·2146	1·2155	1·2163	1·2171	1·2179	1·2187	1·2196	1·2204	1·2212
30	1·2220	1·2228	1·2237	1·2245	1·2253	1·2261	1·2270	1·2278	1·2286	1·2294
31	1·2302	1·2311	1·2319	1·2327	1·2335	1·2344	1·2352	1·2360	1·2368	1·2377
32	1·2385	1·2393	1·2402	1·2410	1·2418	1·2426	1·2435	1·2443	1·2451	1·2460
33	1·2468	1·2476	1·2485	1·2493	1·2501	1·2510	1·2518	1·2526	1·2535	1·2543
34	1·2552	1·2560	1·2568	1·2577	1·2585	1·2594	1·2602	1·2610	1·2619	1·2627
35	1·2636	1·2644	1·2653	1·2661	1·2670	1·2678	1·2686	1·2695	1·2703	1·2712
36	1·2720	1·2729	1·2737	1·2746	1·2754	1·2763	1·2771	1·2780	1·2788	1·2797
37	1·2806	1·2814	1·2823	1·2831	1·2840	1·2848	1·2857	1·2866	1·2874	1·2883
38	1·2891	1·2900	1·2909	1·2917	1·2926	1·2935	1·2943	1·2952	1·2961	1·2969
39	1·2978	1·2987	1·2995	1·3004	1·3013	1·3022	1·3030	1·3039	1·3048	1·3057

Prozent Schwefelsäure	·0	·1	·2	·3	·4	·5	·6	·7	·8	·9
	Dichten bei + 15° C. für die nebenstehenden ganzen und obenstehenden Zehntel-Prozent Schwefelsäure. Einheit: Dichte des Wassers bei + 4° C.									
40	1·3065	1·3074	1·3083	1·3092	1·3101	1·3109	1·3118	1·3127	1·3136	1·3145
41	1·3153	1·3162	1·3171	1·3180	1·3189	1·3198	1·3207	1·3215	1·3224	1·3233
42	1·3242	1·3251	1·3260	1·3269	1·3278	1·3287	1·3296	1·3305	1·3314	1·3323
43	1·3332	1·3341	1·3350	1·3359	1·3368	1·3377	1·3386	1·3395	1·3404	1·3413
44	1·3423	1·3432	1·3441	1·3450	1·3459	1·3468	1·3478	1·3487	1·3496	1·3505
45	1·3514	1·3524	1·3533	1·3542	1·3551	1·3561	1·3570	1·3579	1·3589	1·3598
46	1·3607	1·3617	1·3626	1·3635	1·3645	1·3654	1·3664	1·3673	1 3682	1·3692
47	1·3701	1·3711	1·3720	1·3730	1·3739	1·3749	1·3758	1·3768	1·3777	1·3787
48	1·3796	1·3806	1·3816	1·3825	1·3835	1·3844	1·3854	1·3864	1·3873	1·3883
49	1·3893	1·3902	1·3912	1·3922	1·3931	1·3941	1·3951	1·3961	1·3970	1·3980
50	1·3990	1·4000	1·4010	1·4019	1·4029	1·4039	1·4049	1·4059	1·4069	1·4079
51	1·4088	1·4098	1·4108	1·4118	1·4128	1·4138	1·4148	1·4158	1·4168	1·4178
52	1·4188	1·4198	1·4208	1·4218	1·4228	1·4238	1·4249	1·4259	1·4269	1·4279
53	1·4289	1·4299	1·4309	1·4319	1·4330	1·4340	1·4350	1·4360	1·4370	1·4381
54	1·4391	1·4401	1·4411	1·4422	1·4432	1·4442	1·4453	1·4463	1·4473	1·4484
55	1·4494	1·4504	1·4515	1·4525	1·4535	1·4546	1·4556	1·4567	1·4577	1·4587
56	1·4598	1·4608	1·4619	1·4629	1·4640	1·4650	1·4661	1·4671	1·4682	1·4692
57	1·4703	1·4714	1·4724	1·4735	1·4745	1·4756	1·4767	1·4777	1·4788	1·4798
58	1·4809	1·4820	1·4837	1·4841	1·4852	1·4863	1·4873	1·4884	1·4895	1·4905
59	1·4916	1·4927	1·4938	1·4949	1·4960	1·4970	1·4981	1·4992	1·5003	1·5013
60	1·5024	1·5035	1·5046	1·5057	1·5068	1·5079	1·5090	1·5101	1·5112	1·5122
61	1·5133	1·5144	1·5155	1·5166	1·5177	1·5188	1·5199	1·5210	1·5221	1·5232
62	1·5243	1·5254	1·5265	1·5276	1·5287	1·5298	1·5309	1·5321	1·5332	1·5343
63	1·5354	1·5365	1·5376	1·5387	1·5398	1·5410	1·5421	1·5432	1·5443	1·5454
64	1·5465	1·5477	1·5488	1·5499	1·5510	1·5521	1·5533	1·5544	1·5555	1·5566
65	1·5578	1·5589	1·5600	1·5612	1·5623	1·5634	1·5645	1·5657	1·5668	1·5679
66	1·5691	1·5702	1·5713	1·5725	1·5736	1·5748	1·5759	1·5770	1·5782	1·5793
67	1·5805	1·5816	1·5827	1·5839	1·5850	1·5862	1·5873	1·5885	1·5896	1·5908
68	1·5919	1·5931	1·5942	1·5954	1·5965	1·5977	1·5989	1·6000	1·6012	1·6023
69	1·6035	1 6046	1·6058	1·6070	1·6081	1·6093	1·6104	1·6116	1·6128	1·6139
70	1·6151	1·6163	1·6174	1·6186	1·6198	1.6209	1·6221	1·6233	1·6245	1·6256
71	1·6268	1·6280	1·6291	1·6303	1·6315	1.6327	1·6338	1·6350	1·6362	1·6374
72	1·6385	1·6397	1·6409	1·6421	1·6433	1.6444	1·6456	1·6468	1·6480	1·6492
73	1·6503	1·6515	1·6527	1·6539	1·6551	1.6563	1·6574	1·6586	1·6598	1·6610
74	1·6622	1·6634	1·6645	1·6657	1·6669	1.6681	1·6693	1·6705	1·6717	1·6728
75	1·6740	1·6752	1·6764	1·6776	1 6788	1·6799	1·6811	1·6823	1·6835	1·6847
76	1·6858	1·6870	1·6882	1·6894	1·6906	1·6917	1·6929	1·6941	1·6953	1·6965
77	1·6976	1·6988	1·7000	1·7012	1·7023	1·7035	1·7047	1·7058	1·7070	1·7082
78	1·7093	1·7105	1·7117	1·7128	1·7140	1·7151	1·7163	1·7175	1·7186	1·7198
79	1·7209	1·7221	1·7232	1·7244	1·7255	1·7267	1·7278	1·7289	1·7301	1·7312
80	1·7324	1·7335	1·7346	1·7357	1·7369	1·7380	1·7391	1·7402	1·7413	1·7424
81	1·7435	1·7446	1·7457	1·7468	1·7479	1·7490	1·7501	1·7512	1·7523	1·7534
82	1·7544	1·7555	1·7566	1·7576	1·7587	1·7597	1·7608	1·7618	1·7628	1·7639
83	1·7649	1·7659	1·7669	1·7679	1·7689	1·7699	1·7709	1·7719	1·7729	1·7738
84	1·7748	1·7758	1·7767	1·7777	1·7786	1·7796	1·7805	1·7814	1·7823	1·7832

Prozent Schwefelsäure	·0	·1	·2	·3	·4	·5	·6	·7	·8	·9
	Dichten bei + 15° C. für die nebenstehenden ganzen und obenstehenden Zehntel-Prozent Schwefelsäure. Einheit: Dichte des Wassers bei + 4° C.									
85	1·7841	1·7850	1·7859	1·7868	1·7876	1·7885	1·7894	1·7902	1·7911	1·7919
86	1·7927	1·7935	1·7943	1·7951	1·7959	1·7967	1·7975	1·7983	1·7991	1·7998
87	1·8006	1·8013	1·8021	1·8028	1·8035	1·8042	1·8049	1·8056	1·8063	1·8070
88	1·8077	1·8084	1·8090	1·8097	1·8103	1·8110	1·8116	1·8122	1·8129	1·8135
89	1·8141	1·8147	1·8153	1·8158	1·8164	1·8170	1·8176	1·8181	1·8187	1·8192
90	1·8198	1·8203	1·8208	1·8213	1·8219	1·8224	1·8229	1·8234	1·8239	1·8244
91	1·8248	1·8253	1·8258	1·8262	1·8267	1·8271	1·8276	1·8280	1·8284	1·8289
92	1·8293	1·8297	1·8301	1·8305	1·8309	1·8313	1·8317	1·8320	1·8324	1·8328
93	1·8331	1·8335	1·8338	1·8341	1·8345	1·8348	1·8351	1·8354	1·8357	1·8360
94	1·8363	1·8366	1·8369	1·8371	1·8374	1·8376	1·8379	1·8381	1·8384	1·8386
95	1·8388	1.8390	1·8392	1·8394	1·8396	1·8398	1·8400	1·8401	1·8403	1·8404
96	1·8406	1·8407	1·8408	1·8409	1·8410	1·8411	1·8412	1·8413	1·8414	1·8414
97	1·8414	1·8415	1·8415	1·8415	1·8415	1·8415	1·8414	1·8414	1·8413	1·8412
98	1·8411	1·8410	1·8409	1·8408	1·8406	1·8405	1·8403	1·8401	1·8398	1·8396
99	1·8393	1·8391	1·8388	1·8385	1·8381	1·8378	(1·8374)	(1·8370)	(1·8366)	(1·8362)
100	(1·8357)									

(Die eingeklammerten Zahlen von 99·6—100 Prozent sind extrapoliert.)

Tafel

zur Umwandlung der Dichte $s_{15/4}$ in Baumégrade der rationellen Skale.

$s_{15/4}$	·0	·1	·2	·3	·4	·5	·6	·7	·8	·9
0·99										—0·018
1·00	0·126	0·270	0·414	0·557	0·700	0·843	0·986	1·128	1·270	1·412
01	1·553	1·694	1·835	1·976	2·117	2·257	2·397	2·536	2·675	2·814
02	2·953	3·091	3·229	3·367	3·505	3·643	3·780	3·917	4·053	4·189
03	4·325	4·461	4·596	4·731	4·866	5·001	5·135	5·269	5·403	5·537
04	5·671	5·804	5·937	6·070	6·202	6·334	6·466	6·598	6·729	6·860
1·05	6·991	7·122	7·252	7·382	7·512	7·642	7·771	7·900	8·029	8·158
06	8·287	8·415	8·543	8·671	8·798	8·925	9·052	9·179	9·306	9·432
07	9·558	9·684	9·809	9·934	10·059	10·184	10·309	10·433	10·557	10·681
08	10·805	10·929	11·052	11·175	11·298	11·421	11·543	11·665	11·787	11·909
09	12·030	12·151	12·272	12·393	12·514	12 634	12·754	12·874	12·994	13·114
1·10	13·233	13·352	13·471	13·590	13·708	13·826	13·944	14·062	14·179	14·296
11	14·413	14·530	14·647	14·764	14·880	14·996	15·112	15·228	15·343	15·458
12	15·573	15·688	15·803	15·917	16·031	16·145	16·259	16·373	16·486	16·599
13	16·712	16·825	16·938	17·050	17·162	17·274	17 386	17·498	17·610	17·721
14	17·832	17·943	18·054	18·164	18·274	18·384	18·494	18·604	18·713	18·822
1·15	18·931	19·040	19·149	19·258	19·366	19·474	19·582	19·690	19·798	19·905
16	20·012	20·119	20·226	20·333	20·439	20·545	20·651	20·757	20·863	20·969
17	21·074	21·179	21·284	21·389	21·494	21·599	21·703	21·807	21·911	22·015
18	22·119	22·222	22·325	22·428	22·531	22·634	22·737	22·839	22·941	23 043
19	23·145	23·247	23·349	23·450	23·551	23·652	23·753	23·854	23·955	24·055

$s_{15/4}$	·0	·1	·2	·3	·4	·5	·6	·7	·8	·9
1·20	24·155	24·255	24·355	24·455	24·554	24·653	24·752	24·851	24·950	25·049
21	25·148	25·246	25·344	25·442	25·540	25·638	25·736	25·834	25·931	26·028
22	26·125	26·222	26·319	26·415	26·511	26·607	26·703	26·799	26·895	26·990
23	27·085	27·180	27·275	27·370	27·465	27·560	27·655	27·749	27·843	27·937
24	28·031	28·125	28·219	28·312	28·405	28·498	28·591	28·684	28·777	28·869
1·25	28·961	29·053	29·145	29·237	29·329	29·420	29·512	29·603	29·694	29·785
26	29·876	29·967	30·058	30·149	30·239	30·329	30·419	30·509	30·599	30·688
27	30·777	30·866	30·955	31·044	31·133	31·222	31·311	31·400	31·488	31·576
28	31·664	31·752	31·840	31·928	32·015	32·102	32·189	32·276	32·363	32·450
29	32·537	32.624	32·711	32·797	32·883	32·969	33·055	33·141	33·227	33·312
1·30	33·397	33·482	33·567	33·652	33·737	33·822	33·907	33·991	34·075	34·159
31	34·243	34·327	34·411	34·495	34·579	34·662	34·745	34·828	34·911	34·994
32	35·077	35·160	35·243	35·325	35·407	35·489	35·571	35·653	35·735	35·817
33	35·899	35·981	36·062	36·143	36·224	36·305	36 386	36·467	36·548	36·628
34	36·708	36·788	36·868	36·948	37·028	37·107	37·187	37·267	37·346	37·425
1·35	37·504	37·583	37·662	37·741	37·820	37·898	37·977	38·056	38·134	38·212
36	38·290	38·368	38·446	38·524	38·601	38·678	38·755	38·832	38·909	38·986
37	39·063	39·140	39·217	39·294	39·370	39·446	39·522	39·598	39·674	39·750
38	39·826	39·902	39·978	40·053	40·128	40·203	40·278	40·353	40·428	40·503
39	40·578	40·653	40·727	40·801	40·875	40·949	41·023	41·097	41·171	41·245
1·40	41·318	41·392	41·466	41·539	41·612	41·685	41·758	41·831	41·904	41·977
41	42·049	42·122	42·194	42·266	42·338	42·410	42·482	42·554	42·626	42·698
42	42·769	42·840	42·912	42·983	43·054	43·125	43·196	43·267	43·338	43·409
43	43·479	43·550	43·620	43·690	43·760	43·830	43·900	43·970	44·040	44·110
44	44·179	44·248	44·318	44·387	44·456	44·525	44·594	44·663	44·732	44·801
1·45	44·869	44·938	45·007	45·075	45·143	45·211	45·279	45·347	45·415	45·483
46	45·551	45·619	45·687	45·754	45·821	45·888	45·955	46·022	46·089	46·156
47	46·223	46·290	46·357	46·423	46·489	46·555	46·621	46·687	46·753	46·819
48	46·885	46·951	47·017	47·083	47·148	47·213	47·279	47·344	47·409	47·474
49	47·539	47·604	47·669	47·734	47·799	47·863	47·928	47·992	48·056	48·120
1·50	48·184	48·248	48·312	48·376	48·440	48·503	48·567	48·631	48·694	48·757
51	48·820	48·884	48·947	49·010	49·073	49·136	49·199	49·262	49·325	49·387
52	49·449	49·512	49·574	49·636	49·698	49·760	49·822	49·884	49·946	50·008
53	50·069	50·131	50·193	50·254	50·315	50·376	50·437	50·498	50·559	50·620
54	50·681	50·742	50·803	50·864	50·924	50·984	51·045	51·105	51·165	51·225
1·55	51·285	51·345	51·405	51·465	51·525	51·584	51·643	51·703	51·763	51·822
56	51·881	51·940	51·999	52·058	52·117	52·176	52·235	52·294	52·353	52·411
57	52·469	52·528	52·587	52·645	52·703	52·761	52·819	52·877	52·935	52·993
58	53·051	53·109	53·167	53·225	53·282	53·339	53·397	53·454	53·511	53·568
59	53·625	53·682	53·739	53·796	53·853	53·909	53·966	54·023	54·079	54·135
1·60	54·191	54·248	54·304	54·360	54·416	54·472	54·528	54·584	54·640	54·696
61	54·751	54·807	54·863	54·918	54·973	55·028	55·083	55·138	55·193	55·248
62	55·303	55·358	55·413	55·468	55·523	55·577	55·632	55·687	55·742	55·796
63	55·850	55·904	55·958	56·012	56·066	56·120	56·174	56·228	56·282	56·336
64	56·389	56·443	56·497	56·550	56·603	56·656	56·709	56·763	56·816	56·869
1·65	56·922	56·975	57·028	57·081	57·134	57·186	57·239	57·292	57·344	57·396
66	57·448	57·501	57·553	57·605	57·657	57·709	57·761	57·813	57·865	57·917
67	57·968	58·020	58·072	58·124	58·175	58·226	58·278	58 329	58·380	58·431
68	58·482	58·533	58·584	58·635	58·686	58·737	58·788	58·839	58·890	58·940
69	58.990	59·041	59·092	59·142	59·192	59·242	59·292	59·342	59·392	59·442

$s_{15}/_4$	·0	·1	·2	·3	·4	·5	·6	·7	·8	·9
1·70	59·492	59·542	59·592	59·641	59·691	59·741	59·791	59·840	59·890	59·939
71	59·988	60·038	60·087	60·136	60·185	60·234	60·283	60·332	60·381	60·430
72	60·478	60·527	60·576	60·625	60·673	60·721	60·770	60·818	60·866	60·914
73	60·962	61·010	61·058	61·106	61·154	61·202	61·250	61·298	61·346	61·394
74	61·441	61·489	61·537	61·585	61·632	61·679	61·727	61·774	61·821	61·868
1·75	61·915	61·962	62·009	62·056	62·103	62·150	62·197	62·244	62·291	62·337
76	62·383	62·430	62·477	62·523	62·569	62·615	62·662	62·708	62·754	62·800
77	62·846	62·892	62·938	62·984	63·030	63·075	63·121	63·167	63·213	63·258
78	63·303	63·349	63·395	63 440	63·485	63·530	63·576	63·621	63·666	63·711
79	63·756	63·801	63·846	63·891	63·936	63·980	64·025	64·070	64·115	64·159
1·80	64·203	64·248	64·293	64·337	64·381	64·425	64·469	64·514	64·558	64·602
81	64·646	64·690	64·734	64·778	64·822	64·866	64·910	64·954	64·998	65·041
82	65·084	65·128	65·172	65·215	65·258	65·301	65·345	65·388	65·431	65·474
83	65·517	65·560	65·603	65·646	65·689	65·731	65·774	65·817	65·860	65·902
84	65·944	65·987	66·030	66·073	66·115	66·157	66·200	66·242	66·284	66·326
1·85	66·368									

Spezifische Gewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge, Isler und Naef.

Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60 grād. Säure	Proz. 50 grād. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 grād. Säure	50 grād. Säure
1·000	0	0	0·07	0·09	0·12	0·14	0·001	0·001	0·001	0·001
1·005	0·7	1	0·77	0·95	1·21	1·52	0·008	0·009	0·013	0·015
1·010	1·4	2	1·28	1·57	2·01	2·51	0·013	0·016	0·020	0·025
1·015	2·1	3	1·88	2·30	2·95	3·68	0·019	0·023	0 030	0·037
1·020	2·7	4	2·47	3·03	3·88	4·85	0·025	0·031	0·040	0·050
1·025	3·4	5	3·07	3·76	4·82	6·02	0·032	0·039	0·049	0·062
1·030	4·1	6	3·67	4·49	5·78	7·18	0·038	0·046	0·059	0·074
1·035	4·7	7	4·27	5·23	6·73	8·37	0·044	0·054	0·070	0·087
1 040	5·4	8	4·87	5·96	7·64	9·54	0·051	0·062	0·079	0·099
1·045	6·0	9	5·45	6·67	8·55	10·67	0·057	0·071	0 089	0·112
1·050	6·7	10	6·02	7·37	9·44	11·79	0·063	0·077	0·099	0·124
1·055	7·4	11	6·59	8·07	10·34	12·91	0·070	0·085	0·109	0·136
1·060	8·0	12	7·16	8·77	11·24	14·03	0·076	0·093	0·119	0·149
1·065	8·7	13	7·73	9·47	12·14	15·15	0·082	0·102	0·129	0·161
1·070	9·4	14	8·32	10·19	13·05	16·30	0·089	0·109	0·140	0·174
1·075	10·0	15	8·90	10·90	13·96	17·44	0·096	0·117	0·150	0·188
1·080	10·6	16	9·47	11·60	14·87	18·56	0·103	0·125	0·161	0·201
1·085	11·2	17	10·04	12·30	15·76	19·68	0·109	0·133	0·171	0·213
1·090	11·9	18	10·60	12·99	16·65	20·78	0·116	0·142	0·181	0·227
1·095	12·4	19	11·16	13·67	17·52	21·87	0·122	0·150	0·192	0·240
1·100	13·0	20	11·71	14·35	18·39	22·96	0·129	0·158	0·202	0 253
1·105	13 6	21	12·27	15·03	19·26	24·05	0·136	0·166	0·212	0·265
1·110	14·2	22	12·82	15·71	20·13	25·14	0·143	0·175	0·223	0·279
1·115	14·9	23	13·36	16·36	20·96	26·18	0·149	0·183	0·234	0·292
1·120	15·4	24	13·89	17·01	21·80	27·22	0·156	0·191	0·245	0·305
1·125	16·0	25	14·42	17·66	22·63	28·26	0·162	0·199	0·255	0·318

Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60 gräd. Säure	Proz. 50 gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 gräd. Säure	50 gräd. Säure
1·130	16·5	26	14·95	18·31	23·47	29·30	0·169	0·207	0·265	0·331
1·135	17·1	27	15·48	18·96	24·29	30·34	0·176	0·215	0·276	0·344
1·140	17·7	28	16·01	19·61	25·13	31·38	0·183	0·223	0·287	0·358
1·145	18·3	29	16·54	20·26	25·96	32·42	0·189	0·231	0·297	0·371
1·150	18·8	30	17·07	20·91	26·79	33·46	0·196	0·239	0·308	0·385
1·155	19·3	31	17·59	21·55	27·61	34·48	0·203	0·248	0·319	0·398
1·160	19·8	32	18·11	22·19	28·43	35·50	0·210	0·257	0·330	0·412
1·165	20·3	33	18·64	22·83	29·25	36·53	0·217	0·266	0·341	0·426
1·170	20·9	34	19·16	23·47	30·07	37·55	0·224	0·275	0·352	0·439
1·175	21·4	35	19·69	24·12	30·90	38·59	0·231	0·283	0·363	0·453
1·180	22·0	36	20·21	24·76	31·73	39·62	0·238	0·292	0·374	0·467
1·185	22·5	37	20·73	25·40	32·55	40·64	0·246	0·301	0·386	0·481
1·190	23·0	38	21·26	26·04	33·37	41·66	0·253	0·310	0·397	0·496
1·195	23·5	39	21·78	26·68	34·19	42·69	0·260	0·319	0·409	0·511
1·200	24·0	40	22·30	27·32	35 01	43·71	0·268	0·328	0·420	0·525
1·205	24·5	41	22·82	27·95	35·83	44·72	0·275	0·337	0·432	0·539
1·210	25·0	42	23·33	28·58	36·66	45·73	0·282	0·346	0·444	0·553
1·215	25·5	43	23·84	29·21	37·45	46·74	0·290	0·355	0·455	0·568
1·220	26·0	44	24·36	29·84	38·23	47·74	0·297	0·364	0·466	0·583
1·225	26·4	45	24·88	30·48	39·05	48·77	0·305	0·373	0·478	0·598
1·230	26·9	46	25·39	31·11	39·86	49·78	0·312	0·382	0·490	0·612
1·235	27·4	47	25·88	31·70	40·61	50·72	0·320	0·391	0·502	0 626
1·240	27·9	48	26·35	32·28	41·37	51·65	0·327	0·400	0 513	0·640
1·245	28·4	49	26·83	32·86	42·11	52·58	0·334	0·409	0·524	0·655
1·250	28·8	50	27·29	33·43	42·84	53·49	0·341	0·418	0·535	0·669
1·255	29·3	51	27·76	34·00	43·57	54·40	0·348	0·426	0·547	0·683
1·260	29·7	52	28·22	34·57	44·30	55·31	0·356	0·435	0·558	0·697
1·265	30·2	53	28·69	35·14	45·03	56·22	0·363	0·444	0·570	0·711
1·270	30·6	54	29·15	35·71	45·76	57·14	0·370	0·454	0·582	0·725
1·275	31·1	55	29·62	36·29	46·50	58·06	0·377	0·462	0·593	0·740
1·280	31·5	56	30·10	36·87	47·24	58·99	0·385	0·472	0·605	0·755
1·285	32·0	57	30·57	37·45	47·99	59·92	0·393	0·481	0·617	0·770
1·290	32·4	58	31·04	38·03	48·73	60·85	0·400	0·490	0·629	0·785
1·295	32·8	59	31·52	38·61	49·47	61·78	0·408	0·500	0·641	0·800
1·300	33·3	60	31·99	39·19	50 21	62·70	0·416	0·510	0·653	0·815
1·305	33·7	61	32·46	39·77	50·96	63·63	0·424	0·519	0·665	0·830
1·310	34·2	62	32·94	40·35	51·71	64·56	0·432	0·529	0·677	0·845
1·315	34·6	63	33·41	40·93	52·45	65·45	0·439	0·538	0·689	0·860
1·320	35·0	64	33·88	41·50	53·18	66·40	0·447	0·548	0·702	0·876
1·325	35·4	65	34·35	42·08	53·92	67·33	0·455	0·557	0·714	0·892
1·330	35·8	66	34·80	42·66	54·67	68·26	0·462	0·567	0·727	0·908
1·335	36·2	67	35·27	43·20	55·36	69·12	0·471	0·577	0·739	0·923
1·340	36·6	68	35·71	43·74	56·05	69·98	0·479	0·586	0·751	0·938
1·345	37·0	69	36·14	44·28	56·74	70·85	0·486	0·596	0·763	0·953
1·350	37·4	70	36·58	44.82	57·43	71·71	0·494	0·605	0·775	0·968
1·355	37·8	71	37·02	45·35	58·11	72·56	0·502	0·614	0·787	0·983
1·360	38·2	72	37·45	45·88	58·79	73·41	0·509	0·624	0·800	0·998
1·365	38·6	73	37·89	46·41	59·48	74·26	0·517	0 633	0·812	1·014
1·370	39·0	74	38 32	46·94	60·15	75·10	0·525	0·643	0·824	1·029
1·375	39·4	75	38·75	47·47	60·83	75·95	0·533	0·653	0·836	1·044
1·380	39·8	76	39·18	48·00	61·51	76·80	0·541	0·662	0·849	1·060
1·385	40·1	77	39·62	48·53	62·19	77·65	0·549	0·672	0·861	1·075

Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60 gräd. Säure	Proz. 50 gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 gräd. Säure	50 gräd. Säure
1·390	40·5	78	40·05	49·06	62·87	78·50	0·557	0·682	0·873	1·091
1·395	40·8	79	40·48	49·59	63·55	79·34	0·564	0·692	0·886	1·107
1·400	41·2	80	40·91	50·11	64·21	80·18	0·573	0·702	0·899	1·123
1·405	41·6	81	41·33	50·63	64·88	81·01	0·581	0·711	0·912	1·138
1·410	42·0	82	41·76	51·15	65·55	81·86	0·589	0·721	0·924	1·154
1·415	42·3	83	42·17	51·66	66·21	82·66	0·597	0·730	0·937	1·170
1·420	42·7	84	42·57	52·15	66·82	83·44	0·604	0·740	0·949	1·185
1·425	43·1	85	42·96	52·63	67·44	84·21	0·612	0·750	0·961	1·200
1·430	43·4	86	43·36	53·11	68·06	84·98	0·620	0·759	0·973	1·215
1·435	43·8	87	43·75	53·59	68·68	85·74	0·628	0·769	0·986	1·230
1·440	44·1	88	44·14	54·07	69·29	86.51	0·636	0·779	0·998	1·246
1·445	44·4	89	44·53	54·55	69·90	87·28	0·643	0·789	1·010	1·261
1·450	44·8	90	44·92	55·03	70·52	88·05	0·651	0·798	1·023	1·277
1·455	45·1	91	45·31	55·50	71·12	88·80	0·659	0·808	1·035	1·292
1·460	45·4	92	45·69	55·97	71·72	89·55	0·667	0·817	1·047	1·307
1·465	45·8	93	46·07	56·43	72·31	90·29	0·675	0·827	1·059	1·323
1·470	46·1	94	46·45	56·90	72·91	91·04	0·683	0·837	1·072	1·338
1·475	46·4	95	46·83	57·37	73·51	91·79	0·691	0·846	1·084	1·354
1·480	46·8	96	47·21	57·83	74·10	92·53	0·699	0·856	1·097	1·370
1·485	47·1	97	47·57	58·28	74·68	93·25	0·707	0·865	1·109	1·385
1·490	47·4	98	47·95	58·74	75·27	93·98	0·715	0·876	1·122	1·400
1·495	47·8	99	48·34	59·22	75·88	94·75	0·723	0·885	1·134	1·417
1·500	48·1	100	48·73	59·70	76·50	95·52	0·731	0·896	1·147	1·433
1·505	48·4	101	49·12	60·18	77·12	96·29	0·739	0·906	1·160	1·449
1·510	48·7	102	49·51	60·65	77·72	97 04	0·748	0·916	1·174	1·465
1·515	49·0	103	49·89	61·12	78·32	97·79	0·756	0·926	1·187	1·481
1·520	49·4	104	50·28	61·59	78·93	98 54	0·764	0·936	1·199	1·498
1·525	49·7	105	50·66	62·06	79·52	99·30	0·773	0·946	1·213	1·514
1·530	50·0	106	51·04	62·53	80·13	100·05	0·781	0·957	1·226	1·531
1·535	50·3	107	51·43	63·00	80·73	100·80	0·789	0·967	1·239	1·547
1·540	50·6	108	51·78	63·43	81·28	101·49	0·797	0·977	1·252	1·563
1·545	50·9	109	52·12	63·85	81·81	102·16	0·805	0·987	1·264	1·579
1·550	51·2	110	52·46	64·26	82·34	102·82	0·813	0·996	1·276	1·593
1·555	51·5	111	52·79	64·67	82·87	103·47	0·821	1·006	1·289	1·609
1·560	51·8	112	53·22	65·20	83·50	104·30	0·830	1·017	1·303	1·627
1·565	52·1	113	53·59	65·65	84·08	105·03	0·839	1·027	1·316	1·644
1·570	52·4	114	53·95	66·09	84·64	105·73	0·847	1·038	1·329	1·660
1·575	52·7	115	54·32	66·53	85·21	106·42	0·856	1·048	1·343	1·677
1·580	53·0	116	54·65	66·95	85·78	107·10	0·864	1·058	1·356	1·692
1·585	53·3	117	55·03	67·40	86·34	107·85	0·872	1·068	1·369	1·709
1·590	53·6	118	55·37	67·83	86·88	108·52	0·880	1·078	1·382	1·726
1·595	53·9	119	55·73	68·26	87·44	109·21	0·889	1·089	1·395	1·742
1·600	54·1	120	56·09	68·70	88·00	109·92	0·897	1·099	1·409	1·759
1·605	54·4	121	56·44	69·13	88·55	110·61	0·906	1·110	1·422	1·775
1·610	54·7	122	56·79	69·56	89·10	111·30	0·914	1·120	1·435	1·792
1·615	55·0	123	57·15	70·00	89·66	112·00	0·923	1·131	1·449	1·810
1·620	55·2	124	57·49	70·42	90·20	112·68	0·931	1·141	1·462	1·825
1·625	55·5	125	57·84	70·85	90·74	113·35	0·940	1·151	1·473	1·842
1·630	55·8	126	58·18	71·27	91·29	114·02	0·948	1·162	1·489	1·859
1·635	56·0	127	58·53	71·70	91·83	114·71	0·957	1·172	1·502	1·875
1·640	56·3	128	58·88	72·12	92·38	115·40	0·966	1·182	1·516	1·892
1·645	56·6	129	59·22	72·55	92·92	116·06	0·975	1·193	1·529	1·909

Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60 grād. Säure	Proz. 50 grād. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 grād. Säure	50 grād. Säure
1·650	56·9	130	59·57	72·96	93·45	116·72	0·983	1·204	1·543	1·926
1·655	57·1	131	59·92	73·40	94·02	117·44	0·992	1·215	1·557	1·944
1·660	57·4	132	60·26	73·81	94·54	118·11	1·000	1·225	1·570	1·960
1·665	57·7	133	60·61	74·24	95·08	118·77	1·009	1·230	1·584	1·977
1·670	57·9	134	60·95	74·66	95·62	119·36	1·017	1·246	1·598	1·995
1·675	58·2	135	61·29	75·08	96·16	120·11	1·027	1·259	1·611	2·012
1·680	58·4	136	61·63	75·50	96·69	120·50	1·035	1·268	1·625	2·029
1·685	58·7	137	61·93	75·94	97·21	121·38	1·043	1·278	1·638	2·046
1·690	58·9	138	62·29	76·38	97·77	122·08	1·053	1·289	1·652	2·064
1·695	59·2	139	62·64	76·76	98·32	122·77	1·062	1·301	1·667	2·082
1·700	59·5	140	63·00	77·17	98·89	123·47	1·071	1·312	1·681	2·100
1·705	59·7	141	63·35	77·60	99·44	124·16	1·080	1·323	1·696	2·117
1·710	60·0	142	63·70	78·04	100·00	124·86	1·089	1·334	1·710	2·136
1·715	60·2	143	64·07	78·48	100·56	125·57	1·099	1·346	1·725	2·154
1·720	60·4	144	64·43	78·92	101·13	126·27	1·108	1·357	1·739	2·172
1·725	60·6	145	64·78	79·36	101·69	126·98	1·118	1·369	1·754	2·191
1·730	60·9	146	65·14	79·80	102·25	127·68	1·127	1·381	1·769	2·209
1·735	61·1	147	65·50	80·24	102·82	128·38	1·136	1·392	1·784	2·228
1·740	61·4	148	65·86	80·68	103·38	129·09	1·146	1·404	1·799	2·247
1·745	61·6	149	66 22	81·12	103·95	129·79	1·156	1·416	1·814	2·265
1·750	61·8	150	66·58	81·56	104·52	130·49	1·165	1·427	1·829	2·284
1·755	62·1	151	66·94	82·00	105·08	131·20	1·175	1·439	1·845	2·303
1·760	62·3	152	67·30	82·44	105·64	131·90	1·185	1·451	1·859	2·321
1·765	62·5	153	67·76	83·01	106·31	132·80	1·196	1·465	1·877	2·344
1·770	62·8	154	68·17	83·51	106·91	133·61	1·207	1·478	1·894	2·365
1·775	63·0	155	68·60	84·02	107·62	134·43	1·218	1·491	1·911	2·386
1·780	63·2	156	68·98	84·50	108·27	135·20	1·228	1·504	1·928	2·407
1·785	63·5	157	69·47	85·10	109·05	136·16	1·240	1·519	1·947	2·432
1·790	63·7	158	69·96	85·70	109·82	137·14	1·252	1·534	1·965	2·455
1·795	64·0	159	70·45	86·30	110·58	138·08	1·265	1·549	1·983	2·479
1·800	64·2	160	70 96	86·92	111·32	139·06	1·277	1·565	2·003	2·503
1·805	64·4	161	71·50	87·60	112·25	140·16	1·291	1·581	2·026	2·530
1·810	64·6	162	72·08	88·30	113·15	141·28	1·305	1·598	2·048	2·558
1·815	64·8	163	72·96	89·16	114·21	142·65	1·322	1·618	2·074	2·589
1·820	65·0	164	73·51	90·05	115·33	144·08	1·338	1·639	2·099	2·622
1·821	. .	. .	73·63	90·20	115·59	144·32	1·341	1·643	2·104	2·628
1·822	65·1	. .	73·80	90·40	115·84	144·64	1·345	1·647	2·110	2·635
1·823	. .	. .	73·96	90·60	116·10	144·96	1·348	1·651	2·116	2·643
1·824	65·2	. .	74·12	90·80	116·35	145·28	1·352	1·656	2·122	2·650
1·825	. .	165	74·29	91·00	116·61	145·60	1·356	1·661	2·128	2·657
1·826	65·3	. .	74·49	91·25	116·93	146·00	1·360	1·666	2·135	2·666
1·827	. .	. .	74·69	91·50	117·25	146·40	1·364	1·671	2·142	2·675
1·828	65·4	. .	74·86	91·70	117·51	146·72	1·368	1·676	2·148	2·682
1·829	. .	. .	75·03	91·90	117·76	147·04	1·372	1·681	2·154	2·689
1·830	. .	166	75·19	92·10	118·02	147·36	1·376	1·685	2·159	2·696
1·831	65·5	. .	75·46	92·43	118·41	147·88	1·382	1·692	2·169	2·708
1·832	. .	. .	75·69	92·70	118·73	148·32	1·386	1·698	2·176	2·717
1·833	65·6	. .	75·89	92·97	119·07	148·73	1·391	1·704	2 184	2·727
1·834	. .	. .	76·12	93·25	119·43	149·18	1·396	1·710	2·191	2·736
1·835	65·7	167	76·38	93·56	119·84	149·70	1·402	1·717	2·200	2·747
1·836	. .	. .	76·57	93·90	120·19	150·08	1·406	1·722	2·207	2·755
1·837	. .	. .	76·90	94·25	120·71	150·72	1·412	1·730	2·217	2·769

Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60 grād. Säure	Proz. 50 grād. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 grād. Säure	50 grād. Säure
1·838	65·8	. .	77·23	94·60	121·22	151·36	1·419	1·739	2·228	2·782
1·839	. .	. .	77·55	95·00	121·74	152·00	1·426	1·748	2·239	2·795
1·840	65·9	168	78·04	95·60	122·51	152·96	1·436	1·759	2·254	2·814
1·8405	. .	. .	78·33	95·95	122·96	153·52	1·451	1·765	2·262	2·825
1·8410	. .	. .	78·69	96·38	123·45	154·20	1·448	1·774	2·273	2·838
1·8415	. .	. .	79·47	97·35	124·69	155·74	1·463	1·792	2·296	2·867
1·8410	. .	. .	80·16	98·20	125·84	157·12	1·476	1·808	2·317	2·893
1·8405	. .	. .	80·43	98·52	126·18	157·62	1·481	1·814	2·325	2·903
1·8400	. .	. .	80·59	98·72	126·44	157·94	1·483	1·816	2·327	2·906
1·8395	. .	. .	80·63	98·77	126·50	158·00	1·484	1·817	2·328	2·907
1·8390	. .	. .	80·93	99·12	126·99	158·60	1·488	1·823	2·336	2·917
1·8385	. .	. .	81·08	99·31	127·35	158·90	1·490	1·826	2·339	2·921

Eine Tabelle der Schwefelsäureprozente für das amerikanische Aräometer gibt Elliott im Journ. Soc. Chem. Ind. 1898, 45.

Die von Richmond (Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, 479) und Marshall (ebend. 1899, 6) aus Pickerings Beobachtungen (Journ. Chem. Soc. **57**, 63 u. 331) berechneten Tafeln, die sie für die genauesten ansehen, können das schon von vornherein nicht sein, da Pickering selbst für seine Beobachtungen keinen absoluten, nur einen relativen Wert beanspruchte, und müßten mit dem Faktor 0,9974 umgerechnet werden, wie die Abhandlung der Normal-Eichungs-Kommission S. 221 hervorhebt. Wir können sie also jedenfalls übergehen.

Temperatur-Korrektion.

Da man natürlich in der Praxis nur ausnahmsweise gerade bei 15° beobachten kann, so muß man wissen, in welcher Weise man Beobachtungen bei niedrigeren oder höheren Temperaturen auf 15° reduzieren kann. Hierfür hatte ich schon vor vielen Jahren auf Grund von Hunderten von Beobachtungen eine Tabelle berechnet, die in der 3. Auflage meines „Taschenbuches für Sodaindustrie etc." (1900) S. 156 bis 165 abgedruckt ist. Wegen Raummangels kann diese Tabelle[1]) hier nicht zum Abdruck kommen, noch weniger die 19 Hoch-Quartseiten umfassenden Tafeln aus den Abhandlungen der Normal-Eichungs-Kommission (S. 130—148). Es wird genügen, aus einer anderen Stelle dieser Abhandlungen (S. 188) einen Auszug zu geben, aus dem man die erforderliche Temperaturkorrektion leicht im Kopfe interpolieren kann.

[1]) Diese Tabelle stimmt bis hinunter auf 1,100 spez. Gew. = etwa 15 Proz. H_2SO_4 sehr gut mit derjenigen der K. Normal-Eichungs-Kommission; für verdünntere Säuren ist sie infolge eines jetzt nicht mehr zu ermittelnden Fehlers nicht brauchbar, was selten praktisch erheblich sein wird.

Tabelle über den Einfluß der Temperatur auf die Dichte der Schwefelsäure.

a Dichte bei $\frac{15^0}{4^0}$; t Änderung durch die Temperatur bei der Temperatur t.

a	t 0°	t 10°	t 20°	t 30°	t 40°	t 50°	t 60°
1·840	+ 0·015	+ 0·005	— 0·005	— 0·015	— 0 025	— 0 034	— 0·044
1·820	16	5	5	16	26	37	47
1·800	17	5	5	16	27	37	47
1·780	17	5	5	16	27	37	47
1·760	16	5	5	16	26	36	47
1·740	16	5	5	15	25	35	45
1·720	15	5	5	15	25	35	44
1·700	15	5	5	14	24	33	43
1·680	15	5	5	14	24	33	42
1·660	14	5	5	14	23	32	41
1·640	14	5	4	14	23	32	40
1·620	14	4	4	14	22	31	40
1·600	14	4	4	13	22	31	39
1·580	14	4	4	13	22	30	39
1·560	13	4	4	13	21	30	38
1·540	13	4	4	13	21	30	38
1·520	13	4	4	13	21	29	37
1·500	13	4	4	12	21	29	37
1·480	13	4	4	12	20	28	36
1·460	12	4	4	12	20	28	36
1·440	12	4	4	12	20	28	35
1·420	12	4	4	12	19	27	35
1·400	12	4	4	12	19	27	34
1·380	12	4	4	11	19	27	34
1·360	11	4	4	11	19	26	34
1·340	11	4	4	11	19	26	33
1·320	11	3	4	11	18	26	33
1·300	11	3	3	11	18	26	33
1·280	11	3	3	11	18	25	33
1·260	11	3	3	11	18	25	32
1·240	11	3	3	10	18	24	32
1·220	10	3	3	10	17	24	31
1·200	10	3	3	10	17	23	30
1·180	10	3	3	10	16	23	29
1·160	9	3	3	9	15	22	28
1·140	8	3	3	8	14	20	27
1·120	8	2	2	8	14	19	25
1·100	7	2	2	7	13	18	24
1·080	6	2	2	7	12	17	23
1·060	5	2	2	6	10	16	21
1·040	3	1	1	5	9	14	20
1·020	2	1	1	4	8	13	18
1·010	2	1	1	4	7	12	17

Natürlich muß man bei Temperaturen unter 15° die Werte der Spalte *t* von den beobachteten abziehen, bei Temperaturen über 15° muß man sie zuzählen, um den Wert bei 15° zu ermitteln. Auf eine von P. Fuchs (Zsch. angew. Ch. 1898, 950) berechnete Tabelle kann hier nur hingewiesen werden.

Die folgende, in der chemischen Fabrik Griesheim ermittelte Tabelle wird manchem Praktiker willkommen sein:

Reduktion der Grädigkeit von Schwefelsäure zwischen 65 und 66° Baumé auf 15° C.

Man sucht die gefundenen Zehntelgrade in der ersten Vertikalspalte und die beobachtete Temperatur in der ersten Horizontalzeile. Diejenige Zahl, welche senkrecht unter der beobachteten Temperatur und auf einer Linie mit der beobachteten Grädigkeit steht, zeigt die Grädigkeit bei 15° an.

°B	10° C.	11° C.	12° C.	13° C.	14° C.	15° C.	16° C.	17° C.	18° C.	19° C.
65·00	64·80	64·84	64·88	64·92	64·96	65·00	65·04	65·08	65·12	65·16
65·10	64·90	64·94	64·98	65·02	65·06	65·10	65·14	65·18	65·22	65·26
65·20	65·00	65·04	65·08	65·12	65·16	65·20	65·24	65·28	65·32	65·36
65·30	65·10	65·14	65·18	65·22	65·26	65·30	65·34	65·38	65·42	65·46
65·40	65·20	65·24	65·28	65·32	65·36	65·40	65·44	65·48	65·52	65·56
65·50	65·30	65·34	65·38	65·42	65·46	65·50	65·54	65·58	65·62	65·66
65·60	65·40	65·44	65·48	65·52	65·56	65·60	65·64	65·68	65·72	65·76
65·70	65·50	65·54	65·58	65·62	65·66	65·70	65·74	65·78	65·82	65·86
65·80	65·60	65·64	65·68	65·72	65·76	65·80	65·84	65·88	65·92	65·96
65·90	65·70	65·74	65·78	65·82	65·86	65·90	65·94	65·98	66·02	66·06
66·00	65·80	65·84	65·88	65·92	65·96	66·00	66·04	66·08	66·12	66·16

°B.	20° C.	21° C.	22° C.	23° C.	24° C.	25° C.	26° C.	27° C.	28° C.	29° C.	30° C.
65·00	65·20	65·24	65·28	65·32	65·36	65·40	65·44	65·48	65·52	65·56	65·60
65·10	65·30	65·34	65·38	65·42	65·46	65·50	65·54	65·58	65·62	65·66	65·70
65·20	65·40	65·44	65·48	65·52	65·56	65·60	65·64	65·68	65·72	65·76	65·80
65·30	65·50	65 54	65·58	65·62	65·66	65·70	65·74	65·78	65·82	65·86	65·90
65·40	65·60	65·64	65·68	65·72	65·76	65·80	65·84	65·88	65·92	65·96	66·00
65·50	65·70	65·74	65·78	65·82	65.86	65·90	65 94	65·98	66·02	66·06	66·10
65·60	65·80	65·84	65·88	65·92	65·96	66·00	66·04	66·08	66·12	66·16	66·20
65·70	65·90	65·94	65·98	66·02	66·06	66·10	66·14	66·18	66·22	66·26	66·30
65·80	66·00	66·04	66·08	66·12	66·16	66·20	66·24	66·28	66·32	66·36	66·40
65·90	66·10	66·14	66·18	66·22	66 26	66·30	66·34	66·38	66·42	66·46	66·50
66·00	66·20	66·24	66·28	66·32	66 36	66·40	66 44	66·48	66·52	66·56	66·60

Die Werte aller obigen Tabellen gelten, was sehr zu beachten ist, für chemisch reine Säure. Bei Schwefelsäuren des Handels sind

die spez. Gewichte der höchsten Konzentrationen erheblich höher, aber bei Säure aus verschiedenen Fabriken zu ungleichmäßig, um die Aufstellung von Tabellen zu gestatten. Von Einfluß auf das spez. Gewicht ist der Gehalt der Nitrose an salpetriger Säure und der Gehalt der Kammersäure in konzentrierteren Säuren an schwefliger Säure, schwefelsaurem Blei, Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes, Arsen und Eisen. Diese kommen gewöhnlich in zu geringer Menge in der Schwefelsäure vor, als daß sie ihr spez. Gewicht stark beeinflussen könnten; doch können entschieden Fälle eintreten, wo eine Schwefelsäure mit Eisen-, Aluminium- oder Natriumsalzen etc. stark verunreinigt ist. Das Eisen kann herrühren z. B. von Pyritstaub, das Aluminium von der Füllung des Glovers, oder von dem zur temporären Dichtung von Lecken viel angewendeten feuerfesten Ton, das Natrium von Lösungen von Chilisalpeter oder Glaubersalz, die manchmal durch Unachtsamkeit in die Kammern gelangen; selbst Zink habe ich darin in ganz deutlicher Menge gefunden, nachdem ein Bleilöter seinen Wasserstoffapparat direkt in die Kammer entleert hatte. Die Salpetersäure, welche in der aus Nitriersäure zurückgewonnenen Schwefelsäure in merklicher Menge vorkommt, wirkt ebenfalls erhöhend auf das spez. Gewicht.

Über den Einfluß der Verunreinigungen auf das spez. Gewicht der Schwefelsäuren vgl. mein Handbuch der Sodaindustrie, 3. Aufl. I, 157 ff. und S. 1091; außerdem eine neuere Arbeit von Marshall (Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, 1503) und insbesondere die Untersuchungen von 61 Handelssäuren durch die Normal-Eichungs-Kommission (Abhandlungen V, S. 243 ff.). Bei letzteren zeigten sich, wie begreiflich, am unreinsten die Gloversäuren (Differenzen zwischen dem nach der Tabelle und dem aus der Analyse gefundenen Prozentgehalt von 0,50—1,87 Proz.). „Technisch-reine" Kammersäuren zeigten Differenzen von 0,01 bis 0,26 Proz., Säuren von 60° B. solche von 0,03 (ausnahmsweise) bis 1,55 Proz., Säuren von 66° B. durch den Kammerprozeß gewonnen von 0,24 bis 0,76, einmal nur 0,02 Proz., arsenfrei gemacht 0,09 bis 0,65 Proz. Bei nach dem Kontaktverfahren gemachten Säuren betrugen die Differenzen nur 0,02 bis 0,23 Proz., bei aus Schwefelwasserstoff hergestellten sogar nur 0,02 bis 0,18 Proz.

Da ohnehin die Differenzen der spezifischen Gewichte bei hochprozentigen Säuren sehr geringe sind und gerade bei den hochprozentigen Säuren des Handels die stets vorhandenen Verunreinigungen das spezifische Gewicht in ganz merklichem Grade (in erhöhendem Sinne) verändern, so sollten bei Säuren von über 90 Proz. H_2SO_4 die Tabellen nur für den inneren Gebrauch in der Fabrik angewendet werden, der Verkauf der Säure dagegen nur auf Grund einer vorgenommenen Analyse stattfinden.

Schmelzpunkte von Schwefelsäure nach Knietsch (Berl. Ber. 1901, 4100), ergänzt vom Verfasser durch Hinzufügung der entsprechenden Gehalte an H_2SO_4. Als Schmelzpunkt ist die Temperatur angenommen, bei der die abgekühlte Säure, in der die Krystallbildung begonnen hat, verharrt, wenn man sie aus der Kältemischung herausnimmt, bis die Erstarrung beendigt ist.

Schwefelsäure					
Ges. SO_3 Proz.	H_2SO_4 Proz.	Schmelzpunkt	Ges. SO_3 Proz.	H_2SO_4 Proz.	Schmelzpunkt
1	1·22	— 0·6°	69	84·52	+ 7·0°
2	2·45	— 1·0°	70	85·75	+ 4·0°
3	3·67	— 1·7°	71	86·97	— 1·0°
4	4·90	— 2·0°	72	88·20	— 7·2°
5	6·12	— 2·7°	73	89·42	— 16·2°
6	7·35	— 3·6°	74	90·65	— 25·0°
7	8·57	— 4·4°	75	91·87	— 34·0°
8	9·80	— 5·3°	76 sog.	93·10	— 32·0°
9	11·02	— 6·0°	77 66°	94·83	— 28·2°
10	12·25	— 6·7°	78 Bé.	95·05	— 16·5°
11	13·47	— 7·2°	79	96·77	— 5·2°
12	14·70	— 7·9°	80	98·00	+ 3·0°
13	15·92	— 8·2°	81	99·25	+ 7·0°
14	17·15	— 9·0°	81·63	100·00	+ 10·0°
15	18·37	— 9·3°	82	—	+ 8·2°
16	19·60	— 9·8°	83	—	— $0·8_0$
17	20·82	— 11·4°	84	—	— 9·2°
18	22·05	— 13·2°	85	—	— 11·0°
19	23·27	— 15·2°	86	—	— 2·2°
20	24·50	— 17·1°	87	—	+ 13·5°
21	25·72	— 22·5°	88	—	+ 26·0°
22	26·95	— 31·0°	89	—	+ 34·2°
23	28·17	— 40·1°	90	—	+ 34·2°
—	—	unter	91	—	+ 25·8°
—	—	— 40·0°	92	—	+ 14·2°
61	74·72	— 40·0°	93	—	+ 0·8°
62	75·95	— 20·0°	94	—	+ 4·5°
63	77·17	— 11·5°	95	—	+ 14·8°
64	78·40	— 4·8°	99	—	+ 20·3°
65	79·62	— 4·2°	97	—	+ 29·2°
66	80·85	+ 1·2°	98	—	+ 33·8°
67	82·07	+ 8·0°	90	—	+ 36·0°
68	83·39	+ 8·0°	100	—	+ 40·0°

Siedpunkte von Schwefelsäuren. (Lunge, Ber. d. d. chem. Ges. 11, 370.)

Proz. SO_4H_2	Spez. Gewicht	Baumé	Siedpunkt	Proz. SO_4H_2	Spez. Gewicht	Baumé	Siedpunkt	Proz. SO_4H_2	Spez. Gewicht	Baumé	Siedpunkt
5	1·031	4·2	101°	56	1·459	45·4	133°	82	1·758	62·2	218·5°
10	1·069	9·2	102	60	1·503	48·3	141·5	84	1·773	63·0	227
15	1·107	13·9	103·5	62·5	1·530	50·0	147	86	1·791	63·8	238·5
20	1·147	18·5	105	65	1·557	51·6	153·5	88	1·807	64·4	251·5
25	1·184	22·4	106·5	67·5	1·585	53·3	161	90	1·818	65·0	262·5
30	1·224	26·4	108	70	1·615	55·0	170	91	1·824	65·3	268
35	1·265	30·2	110	72	1·639	56·3	174·5	92	1·830	65·45	274·5
40	1·307	33·9	114	74	1·661	57·4	180·5	93	1·834	65·65	281·5
45	1·352	37·6	118·5	76	1·688	58·8	189	94	1·837	65·8	288·5
50	1·399	41·1	124	78	1·710	60·0	199	95	1·840	65·9	295
53	1·428	43·3	128·5	80	1·733	61·0	207				

Qualitative Prüfung der Schwefelsäure auf Verunreinigungen.

In der gewöhnlichen Schwefelsäure des Handels können vorhanden sein: Sulfate von Natrium (seltener Kalium), Ammonium, Calcium, Aluminium, Eisen und Blei, ausnahmsweise auch von Zink und Kupfer; Arsen, Selen, Thallium, Titan; ferner Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, Salzsäure, schweflige Säure, Flußsäure.

Das Acidum sulfuricum purissimum wird nach Krauch (die Prüfung der chem. Reagentien S. 40) geprüft auf Rückstand, Salpetersäure, Selen, reduzierende Substanzen, Blei, sonstige Metalle, Arsen, Ammon und Halogene.

Allgemeine Prüfung auf gasförmige Verunreinigungen nach Waring ton. Man schüttelt 2 kg der Säure (ohne Verdünnung) in einer nur halb damit angefüllten Flasche heftig um, wodurch sich die in der Flasche enthaltene Luft mit den in der Säure aufgelösten Gasen sättigt. Man prüft dann auf a) schweflige Säure mit Jodstärkepapier, b) auf die gasförmigen Oxyde des Stickstoffs mit Jodkaliumstärkepapier. Nur ein großer Überschuß von schwefliger Säure könnte das durch das zweite Gas gebläute Papier wieder entfärben. Schwefelwasserstoff würde ebenso wie schweflige Säure wirken können.

Schweflige Säure. Schwach gebläute Jodstärkelösung wird dadurch entfärbt; oder man führt die schweflige Säure durch Zink oder Aluminium in Schwefelwasserstoff über und prüft auf letzteren mit Bleipapier oder einer alkalischen Lösung von Nitroprussidnatrium. (Sehr empfindliche Prüfung.)

Salzsäure. 2 g werden auf 30 ccm verdünnt und einige Tropfen Lösung von salpetersaurem Silber zugegeben; es soll bei Acid. sulfuric.

puriss. keine Veränderung entstehen. Der Chlorgehalt der gewöhnlichen Schwefelsäure des Handels stammt vom Salzgehalt des Natronsalpeters.

Die qualitative Prüfung auf Spuren von Stickstoffsäuren geschieht am besten mit Diphenylamin. Man löst es in etwa der 100fachen Menge reiner Schwefelsäure, die man mangels einer ganz reinen Säure vorher durch Kochen mit ganz wenig Ammonsulfat von Stickstoffsäuren befreien kann und mit etwa $^1/_{10}$ Volumen Wasser versetzt; die Lösung kann man sofort anwenden oder beliebig aufbewahren, doch wird sie nach einiger Zeit mißfarbig und weniger empfindlich. Um konzentrierte Schwefelsäure auf Stickstoffsäuren zu prüfen, gießt man etwa 2 ccm davon in ein Spitzgläschen und läßt ca. 1 ccm Diphenylaminlösung so zufliessen, daß sich die Schichten nur allmählich mischen; bei verdünnteren Säuren oder anderen leichteren Flüssigkeiten verfährt man umgekehrt, da hier die Diphenylaminlösung schwerer ist. Die kleinsten Spuren von Stickstoffsäuren geben sich durch Auftreten einer prachtvoll blauen Färbung in der Berührungsschicht beider Flüssigkeiten kund. (Vgl. Zsch. ang. Ch. 1894, 345.)

Bei Gegenwart von Selen, welches dieselbe Reaktion mit Diphenylamin gibt, erkennt man etwas größere Mengen von Stickstoffsäuren durch Entfärben von Indigolösung, die geringsten Spuren durch Rotfärbung einer Lösung von Brucinsulfat. Das Selen selbst erkennt man in der Schwefelsäure durch Zusatz von konzentrierter Ferrosulfatlösung, welche damit einen braunroten Niederschlag gibt, der nicht mit der durch NO verursachten bloßen Färbung verwechselt werden kann. Die Anwendung dieser letzteren zur Nachweisung von Stickstoffsäuren ist schon S. 342 beschrieben.

Die salpetrige Säure wird durch eine Menge von sehr empfindlichen Reaktionen nachgewiesen, welche nicht zugleich die Salpetersäure anzeigen. Eine derselben ist die Bläuung der Jodkaliumstärkelösung, oder noch besser der Jodzinkstärkelösung. Namentlich wird sie auch sehr leicht durch die Bildung von Azofarbstoffen angezeigt, worauf Grieß zuerst aufmerksam machte. Er empfahl dafür die mit Metadiamidobenzol entstehende Gelbfärbung und als noch viel empfindlicher die Rosafärbung mit Sulfanilsäure und α-Naphtylamin. Ein Nachteil davon ist der Umstand, daß die Lösung des α-Naphtylamins, selbst bei Anwendung eines ganz weißen Salzes, nach kurzer Zeit sich dunkel färbt und das Reagens dadurch an Empfindlichkeit einbüßt. Auch tritt bei sehr verdünnten Lösungen, wie 1 : 1000 Millionen, die Reaktion nur so langsam ein, daß man nicht ganz sicher sein kann, ob die salpetrige Säure nicht aus der Luft stammt. Durch Erwärmen kann man die Zeit bedeutend abkürzen, aber auch dann kann es noch 15—20 Minuten dauern.

Ilosvay (Bull. Soc. Chim. [3] **2**, 317) fand, daß die Anwendung von Essigsäure statt Schwefelsäure oder Salzsäure die Zeit der Reaktion außerordentlich abkürzt und zugleich die Farbe viel intensiver macht. Auch beseitigt er den Nachteil der Dunkelfärbung des Naphtylamins dadurch, daß er etwas festes Naphtylamin mit Wasser kocht und nur die von dem Rückstande noch heiß abgegossene wässerige Lösung benutzt, und gründet darauf folgende Vorschrift. Man löse 1. 0,5 g Sulfanilsäure in 150 ccm verdünnter Essigsäure, 2. koche man 0,1 g festes Naphtylamin mit 20 ccm Wasser, gieße die farblose Lösung von dem blauvioletten Rückstand ab und versetze sie mit 150 ccm verdünnter Essigsäure. Man setze zu der auf salpetrige Säure zu prüfenden Lösung (etwa 20 ccm) einige ccm der Sulfanilsäurelösung, erwärme auf 70—80° und setze dann die Naphtylaminlösung zu. Bei einem Gehalte von 1 : 1000 Millionen salpetrige Säure tritt die Rotfärbung (Bildung des Azofarbstoffes) schon nach einer Minute ein; bei verhältnismäßig großen Mengen von salpetriger Säure, etwa 1 : 1000, bekommt man nur eine gelbe Lösung, wenn man nicht eine konzentriertere Naphtylaminlösung anwendet.

Ich selbst (Zsch. angew. Chem. 1889, 666) gieße die nach Ilosvays Angabe bereiteten Lösungen von Sulfanilsäure und Naphtylamin gleich zusammen und halte sie als Reagens in einer gut verschlossenen Flasche vorrätig. Ausschluß des Lichtes bei Aufbewahrung der Mischung ist ganz unnötig, dagegen Fernhalten von Luft wegen einer möglichen Verunreinigung durch salpetrige Säure natürlich wesentlich. Durch diese Vereinigung beider Reagentien zu einer einzigen Flüssigkeit wird eine Verunreinigung derselben mit salpetriger Säure aus der Luft gleich in der Flasche durch ihre eigene Rötung angezeigt. Eine solche gerötete Lösung ist sofort wieder brauchbar zu machen, wenn man sie mit Zinkstaub schüttelt und filtriert.

Daß auch bei Anwendung dieses gemischten Reagens die Reaktion durch Erwärmung auf 70—80° beschleunigt wird, wie es Paepe hervorhebt (Zsch. angew. Chem. 1898, 789), ist nach der Beobachtung von Ilosvay selbstverständlich und war auch von mir so durchgeführt worden (vgl. unten bei der quantitativen Anwendung dieser Methode).

Die von Riegler (Zsch. anal. Chem. **35**, 677; **36**, 306, 377, 665) empfohlene Naphtionsäure bezw. Natriumnaphtionat + β-Naphtol hat vor dem Grießschen Reagens keinen Vorzug und ist nach eigener Angabe des Erfinders nicht einmal so empfindlich (1 : $^1/_{100}$ Millionstel). Er will dies auch kolorimetrisch anwenden.

H. Erdmann (Zsch. angew. Chem. 1900, 33) verwendet salzsaure Sulfanilsäurelösung, oder besser *p*-Amidobenzoesäureester, gefolgt von dem sauren Alkalisalz der 1-Amido-8-Naphtol-4—6-Disulfosäure (auch

Amidonaphtol—*K*-säure genannt und als „Wasserprüfungsreagens-Bagdad" im Handel), wodurch eine leuchtend bordeaurote Färbung entsteht. Mennicke (ebend. 1900, S. 235, 711) verteidigt diese Methode gegenüber gewissen Einwürfen; nach ihm zeigt sie ein T. $NaNO_2$ in 2000 Mill. Tn. Wasser an.

Brucin in schwefelsaurer Lösung zeigt bei großem Überschusse von Schwefelsäure nur Salpetersäure, nicht salpetrige Säure an; letztere reagiert auf Brucin nur in Lösungen, welche auf 1 Schwefelsäure 2 Wasser oder darüber enthalten. Um nur auf Salpetersäure zu reagieren, muß die Lösung wenigstens zu $^2/_3$ ihres Volums aus konz. Schwefelsäure bestehen, z. B. 1 ccm einer Lösung von 0,2 g in 100 ccm starker Schwefelsäure auf 50 ccm der zu prüfenden Lösung. Bei 0,01 mg Nitrat-Stickstoff wird die Farbe rot, dann orange und zuletzt goldgelb (vgl. L. W. Winkler, Zsch. angew. Chem. 1901, S. 170, und Lunge, ebend. S. 241).

Flußsäure ist nachzuweisen durch Erwärmen in einer Platinschale, die man mit einer Glasplatte bedeckt, welche mit Wachs überzogen ist und darin eingeritzte Figuren enthält.

Ammoniak. 2 g Säure werden mit ca. 30 ccm Wasser verdünnt, mit einer Lösung von 3—4 g Kali caustic. puriss. übersättigt und mit 10—15 Tropfen Neßlers Reagens versetzt; es darf keine deutlich gelbe und auch keine braunrote Färbung eintreten.

Krauch konstatierte bei dieser Prüfung noch deutliche gelbe Färbung und Trübung bei Zusatz von 1 mg NH_3 zu 100 g konzentrierter Schwefelsäure. Gintl fand einmal in einer Probe von Acid. sulfuric. puriss. 5 Proz. Ammoniumsulfat, was jedenfalls davon herrührte, daß bei der Entfernung der Stickstoffsäuren aus Versehen ein enormer Überschuß von jenem Reagens zugesetzt worden war.

Nachweisung von festen Verunreinigungen: Blei wird durch Trübung beim Vermischen mit dem 5fachen Volumen starken Alkohols angezeigt, größere Mengen davon schon durch einfaches Verdünnen der Säure mit Wasser. Der Niederschlag ist vor dem Lötrohr u. s. w. zu prüfen.

Eisen. Man kocht mit einem Tropfen reiner Salpetersäure, verdünnt ein wenig, läßt erkalten und setzt Rhodanlösung im Überschuß zu. Um sich zu vergewissern, daß eine auftretende rote Farbe nicht von der Salpetersäure herrührt, macht man eine Kontrollprobe mit dieser allein.

Venable (Zsch. anal. Chem. 1889, 699) verwendet ein Gemisch von Kobaltnitrat mit starker Salzsäure. Die blaue Flüssigkeit wird durch Spuren von Eisenoxydsalzen grün, Eisenoxydulsalze verändern sie nicht.

Selen erkennt man durch Zusatz von Ferrosulfat, das (schneller beim Erwärmen) eine rote Farbe und später einen roten Niederschlag

gibt. Dasselbe tut noch besser schweflige Säure, beide nach einigen Stunden schon bei Gegenwart von 0,01 Proz. Se. Weniger empfindlich ist als Reagens darauf Codein, das erst 0,5 Proz. Selen anzeigt (Jouve, Chem. Cbl. 1901, I, 1389; Orlow, ebend. I, 480). Selensäure wird durch alle diese Reagentien nicht erkannt, wohl aber, wie auch selenige Säure, durch Acetylen, das schon 0,001 Proz. Selen durch Rotfärbung anzeigt. Ein wenig Salzsäure beschleunigt die Abscheidung des Selens, das sich in der heißen Schwefelsäure mit grüner Färbung auflöst.

Nachweisung und annähernde Bestimmung des Arsens.

Die Prüfung hierauf ist stets wichtig und ist unerläßlich, wenn die Säure entweder als reine verkauft wird oder wenn sie für Herstellung von Substanzen benutzt wird, die direkt oder indirekt in den menschlichen Körper gelangen, z. B. Glukose, Weinsäure, Mineralwasser, Preßhefe u. s. w. Aus Pyrit dargestellte Schwefelsäure enthält, wenn nicht besonders gereinigt, gewöhnlich 0,1—0,2 Proz. As_2O_3, ausnahmsweise 1 Proz. und darüber.

Ganz besondere Aufmerksamkeit ist diesem Gegenstande in England geschenkt worden, nachdem im Jahre 1900 infolge des Genusses von Bier, das mit Zusatz von arsenhaltiger Glukose gebraut war, die ihren Arsengehalt der bei ihrer Fabrikation verwendeten Schwefelsäure verdankte, viele Personen erkrankt und mehrere gestorben waren. Eine Menge von Arbeiten sind infolge davon gemacht worden, deren wesentlichen Inhalt wir bei der großen Wichtigkeit der Sache hier wiedergeben wollen.

Von den verschiedenen Proben auf Arsen ist weitaus am meisten verbreitet diejenige von Marsh, in England neuerdings richtiger bezeichnet als Probe von Marsh-Berzelius, nächstdem diejenige von Reinsch und die von Gutzeit.

Nach Hehner (J. Soc. Chem. Ind. 1902, 188) enthält gewöhnliche Pyritsäure durchschnittlich 0,2 Proz. Arsenik (As_2O_3); nach der Reinigung kann sie als genügend für den Verbrauch auch für die oben erwähnten Zwecke betrachtet werden, wenn sie nicht über 0,05 g As_2O_3 in 10 g, d. h. 1 T. As_2O_3 auf 200 000 Säure enthält. Häufig enthält sie nach der Reinigung viel weniger, aber absolut frei von Arsen ist wohl keine aus Pyrit, vielleicht nicht einmal die aus sizilianischem Schwefel gemachte Säure, während man dies eher von der durch Katalyse erhaltenen Säure vermuten kann. Beträge von 0,001 mg Arsenik lassen sich schon bestimmt und ohne wesentliche Schwierigkeit nachweisen.

A. Die Probe von Marsh-Berzelius.

Die eigentliche Probe von Marsh (1827) besteht nur in der Bildung eines schwarzen Fleckes, wenn man eine Wasserstoffflamme, die Arsenwasserstoff enthält, auf ein kaltes Porzellanstück richtet. Für genauere Zwecke kombiniert man sie meist nach dem Vorschlage von Berzelius damit, daß man das arsenhaltige Wasserstoffgas in einer Glasröhre erhitzt, wobei metallisches Arsen als Spiegel ausgeschieden wird. Eine ausführliche Beschreibung der Prinzipien in der Ausführung dieses Verfahrens findet sich z. B. in Treadwell, Qual. Anal., 2. Aufl. S. 174 ff. Hier ist vorgeschrieben, dem eigentlichen Marsh-Apparate noch einen gewöhnlichen Wasserstoffapparat vorzulegen, um die Luft vorher auszutreiben; gewöhnlich geschieht die Wasserstoffentwickelung wohl auch heut (wie früher immer) nur in dem Marshschen Kolben selbst, wie dies auch in der nun folgenden ausführlichen Vorschrift angenommen ist, welche das Ergebnis der durch das Unglück von 1900 verursachten, höchst sorgfältigen Untersuchungen der englischen Chemiker enthält.

Die Arsenik-Kommission des Londoner Bezirksvereines der Society of Chemical Industry (Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, 94) gibt eine genaue Anweisung zur Nachweisung und annähernden Bestimmung von Arsen in Bier, Brauer-Ingredientien, Nahrungsmitteln und Brennmaterial, die mutatis mutandis auch für Schwefelsäure gilt und daher in allen wesentlichen Stücken hier wiedergegeben werden soll. Als beste Methode wird die von Marsh-Berzelius empfohlen. Man verwendet dazu folgende Materialien.

1. „Reine“ Salzsäure des Handels wird auf 1,10 spez. Gew. verdünnt, 5 ccm Bromwasser pro Liter zugesetzt, darauf ein Überschuß von SO_2 als Gas oder Lösung und die Mischung mindestens 12 Stunden stehen gelassen. Man kocht dann, bis $^1/_5$ verflüchtigt ist, wobei sicher alles Arsen fortgeht. Der Rückstand kann direkt oder nach Destillation verwendet werden.

2. Zu $^1/_2$ Liter „reiner Schwefelsäure“ setzt man einige Gramm Kochsalz und destilliert aus einer nicht tubulierten Retorte ca. 50 ccm ab, die alles Arsen enthalten. Der Rückstand wird mit 4 Vol. Wasser verdünnt.

3. Salpetersäure (zur Zerstörung der organischen Substanz) kann man im Handel leicht arsenfrei haben; sie muß aber darauf geprüft werden.

Die Säuren sollen nie lange aufbewahrt, sondern frisch bereitet werden. Für Aufbewahrung sollte man Jenaer Glas anwenden, da gewöhnliches Glas Spuren von Arsen enthalten kann.

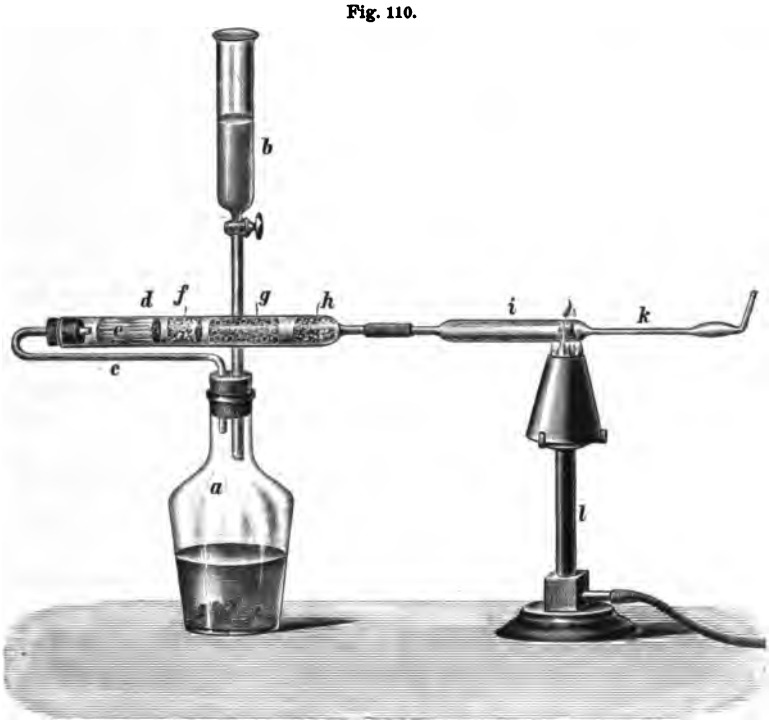
4. Arsenfreies Zink kann man im Handel haben. Man muß es umschmelzen und durch Eingießen aus einiger Höhe in kaltes Wasser

granulieren. Nach Allen soll es jedenfalls eine Spur Eisen enthalten, behufs regelmäßiger Entwickelung von Wasserstoff und Bildung brauner, ebenmäßiger Arsenspiegel.

5. Kalk kann arsenfrei sein; leichter noch kann man Magnesia arsenfrei bekommen, die dieselben Dienste leistet. (Diese Materialien kommen nur bei Einäscherung organischer Substanzen in Frage.)

6. Chlorcalcium enthält oft Arsen. Man muß es daher mit starker Salzsäure befeuchten, schmelzen und wieder granulieren.

Fig. 110.



Der Apparat, der in Fig. 110 gezeigt wird, ist folgender. Eine Flasche oder Kolben von ca. 200 ccm Inhalt *a* ist mit einem Kork, Kautschukstopfen oder eingeschliffenen Glasstopfen versehen (Tyrer zieht letzteres vor, weil man ihn besser reinigen kann), durchbohrt von der Hahnröhre *b* mit 50 ccm fassenden Trichter und dem Ausgangsrohre *c*, das mit dem weiteren Rohre *d* verbunden ist. Letzteres enthält bei *e* eine Rolle von mit Bleiacetat getränktem und dann getrocknetem Fließpapier oder eine ebenso behandelte Schicht Watte, *f* ist ein Wattepfropfen, *g* eine Schicht gekörntes Chlorcalcium, *h* ein dicker Wattepfropf. Hieran

schließt sich ein Rohr aus hartem Glase *i*, ausgezogen in ein dünnes Rohr *k* von solchem äußeren Durchmesser, daß es da, wo der Arsenspiegel sich befindet, durch No. 13 der Birminghamer Drahtlehre (0,092 Zoll Dicke = 2,34 mm) gerade hindurchgehen kann. Der Bunsenbrenner *l* soll das weitere Rohr *i* auf eine Strecke von 25 mm gerade vor der Verengerung zur Rotglut bringen, was durch eine Rolle von mäßig feinem Kupferdrahtnetz um dieses Stück gleichmäßiger gelingt.

Verfahren. Man bringt ca. 20 g Zink in *a*, spült es mit Wasser ab, stellt alle Verbindungen her und läßt aus *b* Säure einfließen, bis lebhafte Gasentwickelung eintritt. Wenn die Wasserstoffflamme[1]), welche während der Erhitzung von *i* so gleichförmig wie möglich etwa 6 mm hoch brennen sollte, eine runde, nicht spitze Oberfläche zeigt, so ist alle Luft ausgetrieben. Man stellt dann den Bunsen-Brenner unter *i*, wie gezeigt, und läßt noch 10—20 ccm Säure (nach Bedarf) nachlaufen. Bei guten Materialien entsteht in einer halben Stunde kein Spiegel. Man muß sich vorsehen, daß nicht beim Einlassen der Säure eine Luftblase mitgerissen wird, was den Spiegel schwarz und ungleich machen würde, während er braune Farbe zeigen soll. Sollte der blinde Versuch schlecht ausfallen, so muß man durch methodische Veränderungen ausmitteln, wo der Fehler liegt.

Ist alles in Ordnung, so stellt man eine Serie von Vergleichsspiegeln in folgender Art her. Man bereitet eine salzsaure Lösung von Arsenigsäureanhydrid, die pro ccm 0,001 mg As_2O_3 enthält, durch Verdünnung einer stärkeren Lösung mit Wasser. Nachdem man ein neues Rohr *i k* vorgelegt hat, wird 2 ccm = 0,002 mg As_2O_3 eingeführt. Wenn das Zink „aktiv“ ist, bekommt man nach 20 Minuten einen deutlichen braunen Spiegel (manche „inaktive“ Sorten Zink geben aus unbekannten Gründen mit sehr kleinen Mengen Arsen keinen Spiegel). Man schmilzt den den Spiegel enthaltenden Teil von *i k* ab, während er noch mit Wasserstoff gefüllt ist; in Berührung mit Luft verblassen die Spiegel. Ebenso macht man Spiegel mit 0,004, 0,006, 0,008 und 0,01 mg As_2O_3, die man bezeichnet und auf weißer Unterlage fixiert. Jedem einzelnen Versuche muß immer ein blinder Versuch von mindestens 20 Minuten vorhergehen.

Salzsäure gibt dichtere Spiegel mit sehr kleinen Mengen Arsen. Je nachdem man diese oder Schwefelsäure verwendet, muß man auch die Vergleichsspiegel mit derselben Säure herstellen. Salzsäure kann man auch ohne Zerstörung der organischen Substanz anwenden, was bei Schwefelsäure nicht angeht.

---

[1]) Ein Zurückschlagen ist nicht zu befürchten, da die Watte in *d* dies hindert.

Für den eigentlichen Versuch führt man, wenn die organische Substanz nicht zerstört werden soll, zunächst den blinden Versuch 20 Minuten lang durch. Wenn keine Spur von Ausscheidung zu bemerken ist, so bringt man 10 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit (Bier und dgl.) in den Trichter *b*, dann 10 ccm Salzsäure und läßt das Gemisch langsam (um Schäumen zu vermeiden) und ohne Mitreißen von Luft nach *a* einfließen. Wenn nach 10 Minuten kein Spiegel entsteht, so läßt man nochmals 10 ccm Flüssigkeit und 10 ccm Salzsäure nachfließen und läßt den Versuch nach 15—20 Minuten weiter gehen, unter Zusatz von mehr Säure, falls erforderlich.

(Im Original folgen dann besondere Maßregeln für Behandlung von Malz, Hopfen, Zucker u. s. w., sowie die Vorschriften für den Fall, daß die organische Substanz zerstört werden muß, was in manchen Fällen unvermeidlich ist. Kohle z. B. äschert man mit Kalk oder Magnesia ein, und macht dann einen salzsauren Auszug.)

Wenn Sulfite vorhanden sind, so oxydiert man diese vorher mit Brom und vertreibt dessen Überschuß durch Erhitzen.

Die Kommission hat gefunden, daß durch das beschriebene Verfahren sowohl arsenige Säure wie Arsensäure nachgewiesen wird. Die quantitativen Resultate sind natürlich immer nur annähernde, und unter 0,003 mg As_2O_3 ganz unsicher. Zur Sicherheit sollte man stets ein zweites Rohr anfügen und den Versuch nochmals 15—25 Minuten gehen lassen und beide Resultate addieren. Auch sollte man stets einen Doppelversuch zur Kontrolle machen.

Man weist das Arsen als solches in dem Spiegel wie folgt nach. Der verengerte Teil des Rohres, der nicht mehr als die 0,01 mg As_2O_3 entsprechende Arsenmenge enthalten sollte, wird abgeschnitten, der Wasserstoff durch Luft verdrängt und die Enden zugeschmolzen. Man zieht dann das Röhrchen mittels einer Pinzette mehrmals durch eine Bunsenflamme, bis der Spiegel verschwunden ist. Nach Abkühlung zeigen sich Kryställchen von Arsenigsäureanhydrid, deren Glanz man schon mit bloßem Auge sehen kann, wenn man das Röhrchen vor eine leuchtende Flamme hält, und die man unter dem Mikroskop leicht identifizieren kann.

Bei dieser Art der Manipulation kann man in 20 ccm (oder 20 g) Mengen von 0,000015 Proz., das ist 1 T. As_2O_3 in 7 Millionen auffinden.

(Die vorstehende Beschreibung bezieht sich auf den forensischen Nachweis außerordentlich geringer Mengen von Arsen in Nahrungsmitteln u. dgl.; die Kohle kommt für das Darren des Malzes in Betracht. Für die Untersuchung der Schwefelsäure wird man die geeigneten Vereinfachungen leicht anbringen können. Für Betriebsproben behufs Ermittelung, ob das Arsen durch Schwefelwasserstoff schon ausgefällt ist,

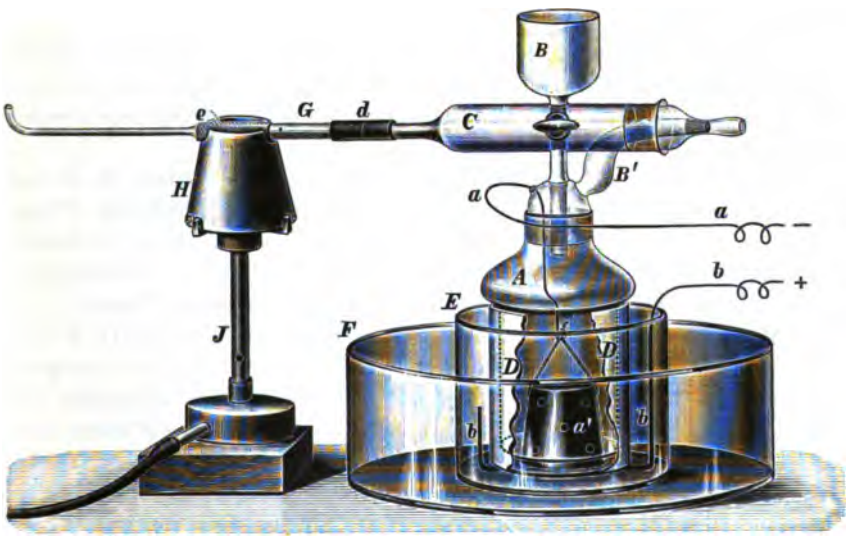
kann man mit viel einfacherer Apparatur auskommen und begnügt sich oft mit einer Flasche, durch deren Kork ein rechtwinklig gebogenes, vorn in eine Spitze ausgezogenes Glasrohr geht, und der Untersuchung, ob die Wasserstoffflamme auf kaltem Porzellan einen Fleck macht. Falls dies nicht eintrifft, so nimmt man an, daß nur noch ganz unschädliche Spuren von Arsen in der Säure sein können.)

Eine noch größere Verfeinerung hat die Nachweisung des Arsens durch eine von der englischen Finanzverwaltung eingesetzte Kommission erfahren, deren Vorsitzender P. E. Thorpe war und deren Bericht im Jahre 1903 erschienen ist[1]). Darin werden zwei Arten der Ausführung der Methode von Marsh-Berzelius beschrieben, nämlich die Zinkmethode und die elektrolytische Methode. Die Vorschriften für die erstere stimmen im ganzen mit denjenigen der früheren Arsenik-Kommission (S. 368 ff.) überein; nur ist der Apparat viel kleiner, weshalb man viel weniger Zink und Säure braucht. Die Gasentwicklung geschieht langsamer und das Arsen wird auf einer kleineren Glasoberfläche abgesetzt, so daß die Vergleichung mit den Vergleichsspiegeln (standard mirrors) eine leichtere ist. Diese Verbesserungen werden von der neuen Kommission als wesentlich bezeichnet. Wo es auf die Kosten des Apparates nicht ankommt und wo elektrischer Strom von hinreichender Stärke vorhanden ist, zieht sie die elektrolytische Methode zur Entwicklung des Arsenwasserstoffs vor, für welche der Apparat und das Verfahren, wie sie in dem Regierungslaboratorium ausgearbeitet worden sind, in dem Berichte ganz eingehend abgebildet und beschrieben sind. Die Versuchsbedingungen lassen sich hierbei stets mit vollkommener Gleichförmigkeit einhalten, und man kann deshalb auf genauere quantitative Vergleichungen mit den Normalspiegeln rechnen; auch ist man natürlich aller Schwierigkeiten wegen des Arsengehaltes des Zinks enthoben. Der Apparat, Fig. 111, besteht aus den folgenden Teilen. Das unten offene Glasgefäß *A* besitzt einen eingeriebenen Stopfen, durch den das Hahntrichterrohr *B* bis gerade unterhalb des Stopfens reicht. Ferner geht von diesem Stopfen ein gebogenes Gasrohr *B'* ab, das durch einen Glasschliff mit dem Chlorcalciumrohre *C* verbunden ist. Durch diesen Stopfen geht auch ein darin eingeschmolzener starker Platindraht *a*, an dem inwendig eine kegelförmige, mit mehreren Löchern versehene Platinkathode *a'* hängt. Das Gefäß *A* hängt in der porösen Zelle *D*, mit einem Zwischenraum von 2—3 mm zwischen den Wänden beider; sie besteht aus Pukallscher

[1]) Report of the Committee appointed by the Commissioners of Inland Revenue to specify the ingredients of beer and the materials used in their preparation which are liable to be contaminated by arsenic and to prescribe tests etc. London 1903 (Blaubuch). Ferner Journ. Chem. Soc. 1903, vol. 83, p. 974.

poröser Porzellanmasse und ist 1—1,5 mm dick. Sie steht in dem dickwandigen, gläsernen Anodentrog *E*. Als Anode dient ein 2 cm breiter Platinstreifen *b*, der lose um die Zelle *D* herumgelegt und durch einen starken Platindraht mit dem Strom verbunden ist. Das Ganze steht in einem Kühlgefäße *F*, da die Temperatur nicht über 50° steigen soll. Das Rohr *C* enthält zuerst einen Pfropfen Watte, dann reines, ziemlich fein granuliertes Chlorcalcium (das man nach je 3 oder 4 Versuchen erneuern muß) auf eine Länge von 5 cm, dann wieder einen Wattepfropf und zuletzt eine Rolle Bleipapier, hergestellt durch Eintauchen von Filterpapier in eine kaltgesättigte Lösung von Bleiacetat, Trocknen an der Luft und Schneiden von 1 cm breiten Streifen, die man

Fig. 111.



zu einer lose in das Rohr passenden Rolle aufwickelt. Auch das in das Ausgangsrohr übergehende Ende von *C* empfängt eine kleine Spiralrolle Bleipapier. *C* ist durch ein Stückchen unvulkanisiertes Kautschukrohr *d* mit dem ausgezogenen Glasrohr *G* so verbunden, daß die Glasrohrenden aufeinander stoßen. Das Rohr *G* wird aus einem Stücke Jenenser Glasrohr von 3,5 mm innerer und 5 mm äußerer Weite angefertigt. Man reinigt es durch Waschen mit Säure, Wasser und Alkohol, trocknet es, erweicht ein 2 cm langes Stück, 5 cm vom Ende entfernt, im Gebläse und zieht die erweichte Stelle auf eine Länge von 7—8 cm und möglichst gleichförmigen äußeren Durchmesser von 2 mm aus. Man schneidet dann das Rohr nahe am Ende des verengerten Teiles ab und biegt dieses

Ende um 1 cm in die Höhe. Das Rohr *G* liegt in Einschnitten des Blechkonus *H*, der die Flamme des Bunsenbrenners *J* umgibt. Man umwickelt die zu erhitzende Stelle mit einem Stückchen Platindrahtnetz *e* von 2 × 2 cm. Der kleine Brenner *J* hat eine Basis von 12 mm Höhe und ein Rohr von 6 cm Höhe und 5 mm innerem Durchmesser.

Der Apparat hat einen Widerstand von 1,4 Ohm und gibt bei einer Potentialdifferenz von 7 V zwischen den Poldrähten und einem Strome von 5 A 40 ccm Wasserstoff per Minute, was eine stetige Flamme von 2 mm Höhe erzeugt, wie man sie am besten verwendet. Das Original gibt auch Anweisungen für eine Anordnung zur Ausführung mehrerer Proben nebeneinander.

Der Apparat wird mit reiner, besonders auf Freisein von Arsen geprüfter Schwefelsäure im Verhältnis von 1 Vol. konz. Säure zu 7 Vol. Wasser beschickt.

Um Schwefelsäure zu prüfen, verdünnt man 5 ccm mit 20 ccm Wasser, setzt 0,5 g Kaliummetabisulfit zu, kocht bis zum Austreiben der SO_2 und läßt erkalten (für Prüfung anderer, uns hier nicht interessierender Substanzen vgl. man das Original).

Zur Ausführung eines Versuches wäscht man die Gefäße *A*, *B* und *E* gründlich mit Wasser, gibt kaltes Wasser in das Kühlgefäß *F* und fügt das Glasrohr *G*, wie gezeigt, an das Rohr *C* an. Dann verbindet man die Drähte *a* und *b* durch Klemmschrauben mit der Stromquelle, gießt 30 ccm verdünnte Schwefelsäure in das Anodengefäß *E* und 20 ccm derselben Säure mittels des Hahntrichters *B* in die Tonzelle *D*, worauf man den Strom einschaltet. Nach 10 Minuten wird die Luft genügend ausgetrieben sein, und man kann nun den Wasserstoff anzünden. Zu gleicher Zeit zündet man den Bunsenbrenner *J* an, dessen Flamme man so reguliert, daß das Platindrahtnetz bei *e* durchweg rotglühend bleibt. Wenn nach weiteren 15 Minuten in der verengerten Stelle von *G* kein brauner Ring entstanden ist, kann man Abwesenheit von Arsen annehmen. Nun läßt man 2 ccm Amylalkohol durch *B* nach *E* laufen und sofort darauf die zu prüfende Säure, die wie oben vorbereitet worden ist, und spült mit 5 ccm Wasser nach, wobei das Trichterrohr immer mit Flüssigkeit gefüllt bleiben muß, also keine Luft zutreten kann. Wenn Arsen vorhanden ist, so entsteht nach wenigen Minuten 1—2 cm von der erhitzten Übergangsstelle ein Absatz; nach 30 Minuten ist so gut wie immer alles Arsen niedergeschlagen. Jetzt lüftet man den Hahn von *B*, faßt sofort das äußere Ende von *G* mit einer Pinzette und richtet eine kleine, spitze Flamme auf einen Punkt zwischen dem Absatz (3 cm von diesem entfernt) und dem Ende von *G*. Das Rohr sinkt sofort zusammen und wird ausgezogen. Nun stellt man den elektrischen Strom ab und zieht *G* auch nahe an dem weiteren Ende aus, wobei man aber

den Arsenspiegel durchaus nicht erhitzen darf. Die so erhaltenen 4 cm langen Röhrchen mit Arsenspiegeln werden auf weißer Pappe aufgezogen. Behufs quantitativer Schätzung stellt man Vergleichsspiegel durch Zusatz bestimmter, kleiner Mengen einer sehr verdünnten Lösung von reiner arseniger Säure in Salzsäure her, von der 1 ccm 0,01 mg As_2O_3 enthält.

Kühn und Saeger (Berl. Ber. 1890, 1798) beschreiben eine Modifikation der Marshschen Methode, um das Arsen auch quantitativ zu bestimmen. Auch die englischen Chemiker tun dies mit Hilfe einer Serie von Proberöhrchen, wie wir oben gesehen haben (S. 370). Ackroyd (Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, 900) gibt an, daß nur die braune, nicht die blaue Modifikation des Arsenspiegels zu quantitativen Vergleichungen brauchbar sei; die erstere entstehe bei organischen Flüssigkeiten (Glukose, Bier etc.), die letztere bei anorganischen Flüssigkeiten. Man solle nur mit verdünnten Lösungen arbeiten und die Proberöhrchen für genauere Zwecke jedesmal frisch herstellen.

Bertrand (Bull. soc. chim. [3] **27** No. 16) will $^1/_{1000}$ mg Arsen oder noch weniger wie folgt nachweisen. Man erwärmt die reine Säure auf 30 bis höchstens 60°, bringt das Zink hinein, verdrängt alle Luft durch reines Kohlendioxyd aus einer Bombe, setzt 1—2 Tropfen Platinchloridlösung mit 15 ccm verd. Schwefelsäure (1 : 5) zu[1]) und nach 10 Minuten die zu prüfende Lösung. Das daraus entstehende Gas streicht behufs seiner Trocknung durch vorher auf 120° erwärmte Watte und dann durch ein sorgfältig gereinigtes, nur 1 mm weites Glasrohr, das 10—15 ccm hinter der Stelle, wo sich der Ring bilden soll, eng ausgezogen ist. Man erhitzt dann eine Länge von 20 cm auf beginnende Rotglut. Bei dickwandigen Röhren grenzt man besser diesen Raum durch Streifen von naßgehaltenem Fließpapier ab. Schließlich schmilzt man das Rohr an beiden Enden im Wasserstoffstrom zu.

Ähnliche Einzelheiten gibt Pedersen, Ch. Cbl. 1903, I, 250.

Über die zur Feststellung der Reinheit der Reagentien u. s. w. anzustellenden blinden Versuche bemerkt Hehner (J. Soc. Chem. Ind. 1901, 194), es sei ganz unangebracht, solche Versuche viele Stunden lang gehen zu lassen, was zu ganz irrigen Schlüssen führen könne. Es sei völlig genügend, die Probe eine Viertelstunde laufen zu lassen; wenn sich dann kein Arsenspiegel zeige, so könne man beruhigt sein.

Das Zink stellt sich manchmal als ganz inaktiv heraus (vgl. S. 370), wird aber merkwürdigerweise aktiv, wenn man es umschmilzt und granuliert. Allen schreibt dies der Spur von Eisen zu, die es beim Umschmelzen in einem eisernen Löffel aufnehmen könne, und setzt des-

[1]) Der Zusatz von Platinchlorid wird in diesem Falle für unstatthaft gehalten; vgl. Treadwell a. a. O., S. 176.

halb absichtlich eine Spur Eisenvitriol hinzu. Größere Mengen von Eisen sind aber gewiß zu vermeiden, weil diese nach Parsons & Stewart (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, **24**, 1005) etwas Arsen im Entwickelungskolben zurückhalten.

Statt des schwer völlig arsenfrei zu behandelnden Zinks wenden manche Aluminiumblech und Natronlauge an, doch ist dies für genauere Arbeit nicht zu verwenden. Nach Hehner (Chem. News 1900, **83**, 34) kann man mit Aluminium und Natronlauge bei 0,2 mg As_2O_3 in 25 ccm noch keinen Spiegel bekommen, während schon 0,005 mg As_2O_3 mit reinem Zink und Salzsäure einen deutlichen Spiegel gibt.

Große Meinungsverschiedenheiten herrschen über den Einfluß von Sulfiten (die bei Bier sehr häufig vorkommen) auf das Marsh-Verfahren. Nach einigen hindern sie die Bildung des Arsenspiegels und müssen daher vorher durch Bromwasser oxydiert werden (vgl. S. 374), nach anderen tun sie keinen Schaden. (Die äußerst kleine Menge von SO_2, welche in Schwefelsäure vorkommen kann, wird kaum beachtenswert sein; die Sulfite kommen wesentlich nur bei der Untersuchung von Bier in Betracht, dem behufs Hemmung der Gärung Calciumbisulfit zugesetzt wird; auch vom Schwefeln der Fässer oder des Hopfens können Spuren von SO_2 vorhanden sein.)

Allen (J. Soc. Chem. Ind. 1902, 903) reinigt die für die Marsh-Probe zu verwendende Salzsäure wie folgt. Er setzt einen kleinen Überschuß von gepulvertem Kaliumpermanganat zu und destilliert, wobei die Säure absolut arsenfrei übergeht. Die erste Fraktion muß man allerdings wegen Chlorgehalt verwerfen.

Das Selen hat Einfluß auf die Nachweisung von Arsen, wie schon Dawydow gezeigt hat (Chem. Cbl. 1895, I, 811); dann wieder Berry (J. Soc. Chem. Ind. 1901, 322). Rosenheim macht (mit Tunnicliffe eb. S. 390) darauf aufmerksam, daß das Selen ebenfalls Vergiftungserscheinungen hervorrufen könne. Ebend. (auch Chem. News **83**, 280) zeigt er, daß das Selen für sich durch die Reaktion von Marsh nicht angezeigt wird, daß es aber Einfluß auf die Größe des Arsenspiegels hat und unter Umständen diesen ganz aufheben kann. Die Reaktion von Reinsch kann man ohne Störung vornehmen, wenn man Silberblech statt Kupferblech nimmt. Auch die Probe von Gutzeit wird dadurch nicht beeinträchtigt, wohl aber diejenige von Bettendorf. Schindelmeiser (Ch. Cbl. 1902, II, 960) zeigt, daß das Selen beim Marsh-Verfahren sich auf dem Zink abscheidet; wenn alles Selen ausgefällt ist, findet die Entwicklung von Arsenwasserstoffgas statt, und es kann dann das Arsen wie gewöhnlich nachgewiesen werden.

B. Die Probe von Reinsch.

Diese sehr bequeme und daher viel angewendete Probe gründet sich darauf, daß blankes Kupfer in einer salzsauren Lösung von arseniger Säure sich mit einem grauen Überzuge von As_2Cu_5 belegt, bei konzentrierten Lösungen schon in der Kälte, bei verdünnten erst beim Erwärmen. Arsensäure zeigt diese Reaktion erst in der Hitze. Da auch Antimon einen ähnlichen Überzug gibt, so muß man das Arsen darin noch speziell nachweisen (s. u.).

Die Probe von Reinsch wird von manchen englischen Chemikern verworfen, weil man sie nicht quantitativ anwenden kann und weil sie bei Gegenwert von Arsen im Zustande von Arsensäure oder bei Gegenwart von Sulfiten nicht zuverlässig sei. Die große Mehrzahl hält sie aber bei richtiger Ausführung für sehr gut. Allen (Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, 281) zieht sie für Nachweisung von As in Bier etc. allen übrigen vor. Er reinigt die Salzsäure wie oben S. 376, setzt zu 100 ccm Bier ein wenig Salzsäure und Bromwasser, kocht ein paar Minuten zur Oxydation des im Bier oft enthaltenen Sulfits, setzt ein wenig Kupferchlorür zu, um Arsensäure zu arseniger Säure zu reduzieren, fügt 1 qcm Kupferblech zu und kocht eine halbe Stunde lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Wenn das Kupfer sich geschwärzt hat, trocknet man es im Wasserbade, schneidet es in Streifen und weist das Arsen nach, indem man einen solchen in einem engen Probierrohr erhitzt, wo dann das Sublimat die charakteristischen Oktaeder oder Tetraeder des As_2O_3 zeigt. Wenn man den oberen Teil des Sublimationsrohres vorher erwärmt, so werden die Kryställchen größer; auch werden sie deutlicher, wenn man das Rohr mit Wasser füllt. Eine ähnliche Anweisung mit minutiöser Angabe aller Einzelheiten gibt die Kommission des Manchester Brauer-Vereins (J. Soc. Chem. Ind. 1901, 646), die aber den Zusatz von Oxydationsmitteln zur Zerstörung von Sulfit und von Reduktionsmitteln zur Umwandlung von Arseniat in Arsenit für die Untersuchung von Bier verwirft.

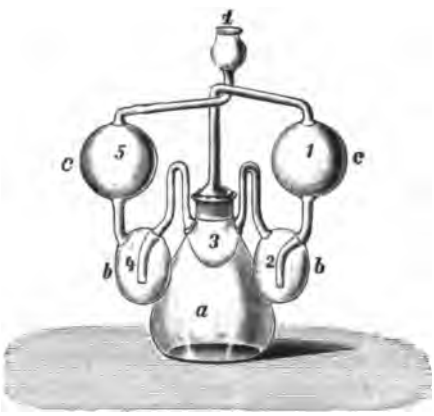
C. Die Probe von Gutzeit.

Diese benutzt das Verhalten von Arsenwasserstoff zu festem Silbernitrat, angewendet in Form eines auf Fließpapier eingetrockneten Fleckes von Silbernitratlösung (nach Eidenbenz lieber in der eines kleinen auf das Papier gelegten Krystalles). Dabei färbt sich das Silbernitrat erst gelb, durch Bildung eines Arsensilbers, dann schwarz, durch Ausscheidung von metallischem Silber. Man führt die Probe meist einfach so aus, daß man in ein kleines Reagensglas ein Körnchen arsenfreies Zink gibt, darauf die zu prüfende Substanz und dann (falls es nicht selbst

Säure ist) etwas verdünnte Schwefelsäure. In den oberen Teil des Glases kommt ein Bausch Watte und darüber eine Kappe von Filtrierpapier mit dem Silbernitratfleck oder Krystall in der Mitte. Die Probe wird gestört durch Gegenwart von Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Antimonwasserstoff, ist aber doch zur Prüfung von Handelssäuren vielfach im Gebrauch.

Die Probe von Gutzeit wird in England häufig in der von Kirkby angegebenen Modifikation (J. Soc. Chem. Ind. 1901, 281) ausgeführt. Man kann durch eine 5 proz. Lösung von Bleiacetat mit Sicherheit allen Schwefelwasserstoff aus dem Gase entfernen, ohne eine Spur Arsen zu verlieren. Der Apparat ist in Fig. 112 gezeigt. Das Wasserstoffgas wird in dem Kolben *a* erzeugt und in fünf Kugeln gereinigt, wovon die unteren *b b* zur Hälfte 5 proz. Bleiacetatlösung,

Fig. 112.



die oberen *c c* Wasser enthalten. Es trifft dann den kleinen Trichter *d*, der mit einer Filtrierpapierkappe bedeckt ist, welche einen eingetrockneten Tropfen einer 5 proz. Sublimatlösung enthält.

Tyrer (a. a. O. 1901, 281) wäscht das Wasserstoffgas ebenfalls durch 10 proz. Lösung von Bleiacetat, in einem etwas anders aussehenden Zweikugelapparate. Einen einfacheren Apparat, aber kaum so sicher, beschreibt Dowzard (eb. 1900, S 1145).

F. W. Richardson (J. Soc. Chem. Ind. 1902, 902) spricht sich für die Probe von Gutzeit aus, die viel einfacher als die von Marsh und ohne alle Beaufsichtigung auszuführen ist. Vgl. auch Gotthelf (eb. 1903, 191).

Hehner (eb. 1901, 194) wendet gegen diese Probe ein, daß man vor Gericht nicht leicht darauf schwören könne, der erhaltene Fleck

könne nur von Arsen herrühren, da ja auch Phosphorwasserstoff etc. solche Flecken gebe. Sonst sei sie sehr gut und empfindlich. Dieser Einwand würde wegfallen durch das Verfahren von F. C. F. Bird (eb. 1901, 390), wobei man den Fleck mit kochender Salzsäure behandelt; dabei wird er, wenn von H_3P herrührend, zitronengelb, bei H_2S verschwindet er, bei H_3Sb wird er blaßgrau, bei H_3As aber ziegelrot, was man selbst bei Gemischen aller dieser Gase erkennen kann. Der Arsenfleck verschwindet beim Zusatz von Brom-Salzsäure, und in der Flüssigkeit kann man dann das Arsen durch die braunrote Färbung mit Zinnchlorür nachweisen.

Über Anwendung der Gutzeitschen Methode zur kolorimetrischen Bestimmung von Arsen vgl. Treadwell a. a. O. S. 143.

D. Die Probe von Bettendorf.

Man fügt zu 1 ccm konzentrierter Salzsäure einige Tropfen der zu prüfenden Lösung und dann $^1/_2$ ccm einer Lösung von Zinnchlorür im gleichen Gewichte von konzentrierter Salzsäure. Die Flüssigkeit wird bald braun, und allmählich scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von metallischem Arsen aus; Erhitzen beschleunigt die Reaktion. Wäßrige Lösungen von arseniger Säure geben die Reaktion nicht, nur das in konzentrierter Salzsäure entstehende $AsCl_3$. Phosphorwasserstoff und Antimonwasserstoff werden nicht durch Zinnchlorür reduziert, stören also nicht.

Nach Messel kann man auf diesem Wege schon 0,01 mg Arsenik in 1 ccm Schwefelsäure nachweisen (J. Soc. Chem. Ind. 1901, 192).

Auf dasselbe kommt die „Stanniol-Methode“ heraus (Zusatz von konzentrierter Salzsäure zur Schwefelsäure, dann etwas Stanniol und Erwärmen).

Andere Methoden werden nur ganz vereinzelt angewendet, so die in den früheren Auflagen d. B. u. S. 268 erwähnte „Kramatomethode“ von Hager (Pharm. Centralhalle 1884, 265): Bildung eines dunklen Fleckes auf Messingblech durch Erwärmen, wobei die Schwefelsäure an Basen gebunden sein muß (sehr unsicher!).

Donath (Zsch. anal. Ch. 1897, **36**, 664) mischt 10—15 ccm der Säure mit dem gleichen Volumen Wasser, setzt eine stark saure Lösung von Zinnchlorür zu, bringt beinahe zum Sieden und setzt langsam eine Lösung von Natriumsulfit zu. Im Falle der Gegenwart von Arsen scheidet sich nach einiger Zeit fein verteiltes gelbes As_2S_3 aus.

Seybel und Wikander (Chem.-Ztg. 1902, 50) benutzen den gelben, durch Jodkalium entstehenden Niederschlag von AsJ_3. Freies Chlor, Ferrisalz, salpetrige Säure, Blei stören die Reaktion.

Quantitative Bestimmung der Schwefelsäure und ihrer Verunreinigungen.

Zur quantitativen Bestimmung von freier Schwefelsäure wird sie fast ausschließlich auf alkalimetrischem Wege titriert; die Bestimmung durch Fällung als Baryumsulfat ist viel weniger genau und würde außerdem auch etwa vorhandene gebundene Schwefelsäure mit anzeigen. Allerdings zeigt andererseits die Titration auch andere freie Säuren mit an, aber in Handelsschwefelsäure kann man solche als unwesentlich vernachlässigen; das Verfahren bei den viel andere Säuren enthaltenden Misch- und Abfallsäuren ist S. 332 ff. beschrieben.

Behufs der Titrierung wägt man am besten (ein Abmessen ist wegen der Zähflüssigkeit von konzentrierter Schwefelsäure ausgeschlossen) 2—3 g der Säure in einer Hahnpipette, Fig. 116, S. 394, ab; man reinigt die Pipette vorher von außen, läßt ihren Inhalt in ziemlich viel Wasser auslaufen und wägt zurück, ohne auszuwaschen. Man kann dann für den nächsten Versuch, ohne zu waschen und zu trocknen, die neue Säure in die Pipette nach mehrmaligem Einsaugen und Ablaufen einfüllen.

Bei obiger Menge wird man am besten mit $^1/_1$ N.-Natron titrieren. Als Indikator wird man am besten Methylorange verwenden, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, nicht in der Wärme und in möglichst geringer Menge (S. 73). Die in Handelssäure vorkommende Menge von salpetriger Säure stört dabei nicht, bei größeren Mengen davon muß man nach S. 78 verfahren.

Schweflige Säure, wenn in nachweisbarer Menge vorhanden, wird am besten durch Jodlösung bestimmt (S. 134). Neben den Stickstoffsäuren kann sie höchstens spurenweise vorhanden sein und ist dann nicht quantitativ bestimmbar.

Salpetrige Säure (Nitrosylschwefelsäure) wird bei irgend größeren Mengen durch Titrieren mit Chamäleon bestimmt (S. 344). Sehr kleine Mengen, welche weder durch das Chamäleon, noch durch das Nitrometer sicher bestimmt werden können, lassen sich kolorimetrisch bestimmen, wofür verschiedene Methoden vorgeschlagen worden sind, von denen die mit dem modifizierten Griessschen Reagens die beste ist (Ilosvay, Bull. soc. chem 1894, **11**, 216; Lunge und Lwoff, Zsch. ang. Ch. 1894, 348, wo auch die ganze Literatur darüber angegeben ist).

Die von Lunge und Lwoff besonders für diesen Fall angestellte Untersuchung ergab, daß man von dem Reagens nicht zu wenig anwenden müsse. Auch wenn die verwendeten Mengen jedenfalls schon das Vielfache des der salpetrigen Säure entsprechenden Azofarbstoffes erzeugen konnten, so fielen doch anfangs die kolorimetrischen Messungen

durchaus nicht mit den wirklich vorhandenen Mengen von salpetriger Säure zusammen, vielmehr nahm die Intensität der Farbe in viel geringerem Grade als der Gehalt an salpetriger Säure zu. Sobald man aber einen noch größeren Überschuß des Reagens (mindestens das Hundertfache der theoretisch notwendigen Menge) verwendete, stellte sich auch hier wieder ein vollkommener Parallelismus der Intensität der Färbung mit dem Gehalte an salpetriger Säure heraus. Bei Beobachtung der unten zu gebenden Vorschrift für die Bereitung des neuen Reagens genügt ein Zusatz von 1 ccm desselben in allen Fällen, bei denen die kolorimetrische Messung überhaupt noch möglich ist, was bei höherer Konzentration natürlich aufhört.

Bekanntlich tritt die Rotfärbung durch dieses Reagens bei äußerst geringen Mengen von salpetriger Säure erst nach einiger Zeit ein und wächst viele Stunden lang an Intensität. Dies scheint ein Hindernis für die Anwendung zu kolorimetrischen Zwecken zu sein, ist es aber in Wirklichkeit nicht, denn es besteht ein Parallelismus der Färbungsintensität mit dem Gehalt an Salpetrigsäure, falls die übrigen Bedingungen, vor allem die Zeitdauer des Wartens, gleich sind, unter allen Umständen. Das heißt: wenn man im Kolorimeter eine Normallösung von bestimmtem Gehalte mit der unbekannten Lösung vergleichen will, so braucht man nur beide unmittelbar hintereinander mit dem Reagens zu versetzen; dann kann man die Vergleichung beliebig nach 5 Minuten, oder $^1/_2$ Stunde, oder 24 Stunden vornehmen und wird immer das gleiche Ergebnis finden; die absolute Färbungsintensität wird zunehmen, die relative aber wird immer gleich bleiben.

Wäßrige Lösungen kann man nach Zusatz des Reagens meist unmittelbar oder doch nach $^1/_4$ Stunde vergleichen. Dagegen machen schon kleine Mengen von freien Mineralsäuren die Reaktion viel langsamer und weniger intensiv, und größere Mengen davon heben sie ganz auf. Dies ist auch ganz leicht erklärlich, da, wie jeder Farbstoffchemiker weiß, die „Kuppelung" der beiden Komponenten von Azofarbstoffen durch irgend größere Mengen von Mineralsäuren sehr erschwert, wenn nicht ganz verhindert wird. Mithin würde das obige Verfahren auf unseren Spezialfall kaum angewendet werden können, wenn dieser Nachteil nicht zum Glück durch ein einfaches Mittel vollkommen behoben werden könnte, nämlich durch Zusatz von soviel Natriumacetat, daß die freie Mineralsäure abgestumpft wird. (Natürlich muß das Natriumacetat nicht für sich mit dem Reagens eine Färbung geben, was zuweilen bei „Handelsware" vorkommt.) Dieser Kunstgriff gestattet zugleich auch, hier eine „Normallösung" anzuwenden. Hierzu wäre bekanntermaßen eine verdünnte wäßrige Lösung von Natriumnitrit oder salpetriger Säure durchaus unbrauchbar, da sie sich sehr schnell verändert. Man

bringt daher die salpetrige Säure in den vollkommen stabilen Zustand von Nitrosylschwefelsäure. Man löst z. B. 0,0492 g reines Natriumnitrit = 10 mg N in 100 ccm reinem Wasser, setzt hiervon 10 ccm zu 90 ccm reiner Schwefelsäure und hat nun wieder eine Normallösung, von der jedes ccm = $^1/_{100}$ mg Nitritstickstoff enthält.

Zum praktischen Gebrauche verdünnt man 1 ccm des „Reagens" in jedem der beiden Kolorimeterzylinder mit je etwa 40 ccm Wasser, setzt etwa 5 g Natriumacetat (festes) und 1 ccm der „Normallösung" in dem einen Zylinder, in dem anderen das Natriumacetat und 1 ccm der unbekannten Säure zu, mischt sofort gut durch, damit die salpetrige Säure im Augenblick des Freiwerdens auf das Reagens wirken kann, und vergleicht die Farben nach beliebig langem Warten; meist kann dies schon nach 5 Minuten geschehen. Erwärmen ist hier nicht nur nicht nötig, sondern es ist entschieden davon abzuraten. Zum Mischen empfehlen sich, wie bei der Nesslerschen Ammoniakprobe, enge Glasröhren von etwas größerer Länge als diejenige des Zylinders, die unten zu einer, dem inneren Durchmesser des Zylinders nahezu gleich großen Kugel aufgeblasen sind; bei drei- oder viermaliger Auf- und Abbewegung dieser Rührer findet sich die Flüssigkeit gleichförmig gemischt.

Das „Reagens" bereitet man wie folgt: 0,100 g reines (weißes) α-Naphtylamin wird durch viertelstündiges Kochen mit 100 ccm Wasser aufgelöst, dazu 5 ccm Eisessig oder die äquivalente Menge von schwächerer Essigsäure gesetzt, eine Lösung von 1 g Sulfanilsäure in 100 ccm Wasser zugefügt und die Mischung in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. Eine ganz schwach rosenrote Färbung derselben, die leicht eintritt, ist ohne Belang, da sie bei Anwendung von 1 ccm auf 50 ccm der Probe verschwindet; eine stärkere Färbung kann durch Zinkstaub beseitigt werden. 1 ccm davon zeigt $^1/_{1000}$ mg Nitritstickstoff in 100 ccm Wasser nach 10 Minuten noch ganz deutlich an.

Zur quantitativen kolorimetrischen Prüfung auf Salpetersäure allein kann man nach Lunge und Lwoff die Brucinreaktion verwenden, aber nicht die anfängliche rote, sondern die später eintretende schwefelgelbe Färbung, wenn man in folgender Weise verfährt. Man bereitet sich eine Brucinlösung (0,2 g Brucin in 100 ccm konzentrierter reiner Schwefelsäure) und eine Normalsalpeterlösung, welche $^1/_{100}$ mg Salpetersäurestickstoff enthält. Zu diesem Zwecke löst man 0,0721 g reinen Kalisalpeter in 100 ccm destillierten Wassers und vermischt von dieser Stammlösung 10 ccm mit konzentrierter reiner Schwefelsäure zum Volumen 100 ccm. Beide Lösungen werden zweckmäßig in gut verschlossenen Glashahnbüretten vorrätig gehalten, von denen die für die „Normallösung" bestimmte eine Ablesung auf $^1/_{100}$ ccm gestatten sollte (also z. B. bei Einteilung der Bürette in $^1/_{20}$ ccm).

Die auf Salpetersäure zu prüfende Flüssigkeit kann, wenn es Schwefelsäure von nicht unter 1,7 spez. Gewicht ist, direkt benutzt werden; wäßrige Flüssigkeiten oder schwächere Säuren müssen, natürlich in genau abgemessenem Verhältnisse, mit konzentrierter reiner Schwefelsäure versetzt werden, um ungefähr auf obige Stärke zu kommen (S. 366), also z. B. Wasser selbst mit dem dreifachen Volumen konzentrierter Säure.

Zur Vergleichung benutzt man enge Zylinder aus vollkommen weißem Glase, in 50 ccm eingeteilt; solche haben bis zu 50 ccm eine Höhe von etwa 24 cm und müssen, des Umrührens wegen, noch etwa 10 cm über die Teilung hinausragen. Sehr bequem, doch nicht unerläßlich, ist es, wenn diese Zylinder etwa 5 cm über dem Boden seitliche Glashähne tragen („Hehnersche Zylinder"). Am genauesten kann man natürlich mit eigentlichen Kolorimetern, z. B. dem sehr guten Instrumente mit Lummer-Brodhuhnschem Prisma (von A. Krüss in Hamburg) arbeiten, doch muß man dessen mit Messingfuß versehenen Zylinder durch solche ersetzen, die einen Fuß von weißem Glase haben.

Man gibt in den einen Zylinder 1 ccm der Normallösung und 1 ccm Brucinlösung, füllt mit reiner konzentrierter Schwefelsäure auf 50 ccm auf, gießt das Gemisch in einen Kolben, erwärmt auf 70—80°, kühlt, wenn die Farbe schwefelgelb geworden ist, ab und gießt die Lösung in den einen der Zylinder. Genau ebenso verfährt man mit der zu probierenden Flüssigkeit, mit der man zunächst meist eine Vorprobe anstellen wird, nach deren Ausfall man sie, wie sie ist, oder vermischt mit mehr konzentrierter Schwefelsäure, in den Kolorimeterzylinder bringen wird. Man wird dann in dem einen oder anderen der Zylinder durch Abgießen eines Teiles seines Inhalts (oder Ablassen mittels des erwähnten Hahnes) den Farbenton dem des anderen Zylinders völlig gleichmachen und in bekannter Weise von dem Gehalt der Normallösung auf den der unbekannten Lösung schließen.

Selenige Säure hat, wie schon früher von mir hervorgehoben worden ist (Berl. Ber. 1887, 2031), keinen Einfluß auf Brucin.

Durch die Anwesenheit erheblicherer Mengen von Eisensalzen, wie sie z. B. bei konzentrierter Schwefelsäure vorkommen können, wird die Brucinprobe etwas weniger empfindlich, weil die Farbnuancen verschiedener Säuren dann, auch bei gleichem Gehalt an HNO_3, nicht mehr ganz gleichförmig ausfallen.

Bestimmung von Blei. Man verdünnt die Säure, wenn konzentriert, mit dem gleichen Volumen Wasser und dem doppelten Volumen Alkohol, läßt einige Zeit stehen, filtriert einen etwa entstandenen Niederschlag von $PbSO_4$ ab, wäscht mit verdünntem Alkohol aus, trocknet und glüht, wobei das Filter möglichst vom Niederschlag befreit und nicht im Platintiegel verbrannt werden muß. 1 g $PbSO_4$ = 0,6829 g Pb.

Bestimmung von Eisen. Wenn nicht allzugeringe Mengen desselben vorhanden sind, so kann man die Chamäleonmethode anwenden, für die man das Eisen natürlich zuerst in den Oxydulzustand überführen muß. Die Reduktion kann auf vielen verschiedenen Wegen geschehen. Am häufigsten verwendet man „chemisch-reines" Zink, das man aber unbedingt selbst auf Abwesenheit eines Eisengehaltes prüfen muß, und befördert die Reduktion durch Erwärmung in einem mit Bunsen-Ventil oder besser mit einem Contatschen Aufsatze (Fig. 39 S. 123) versehenen Kolben, oder nach Cl. Winkler durch Umwickeln des Zinkstäbchens mit Platindraht. Die Reduktion gilt als beendigt, wenn ein mittels eines Kapillarrohres herausgenommenes Tröpfchen mit Rhodankalium keine Rötung gibt. Man läßt erkalten, gießt zur Zurückhaltung des Zinks durch einen mit einem Glasstopfen oder Platinkonus nahezu verschlossenen Trichter (nicht durch ein Papierfilter!), spült den Kolben und das ungelöste Zink mit ausgekochtem Wasser ab und titriert. Sollte man kein ganz eisenfreies Zink haben, so muß man das Eisen darin in mindestens 3 g desselben durch einen blinden Versuch bestimmen, dann eine gewogene Menge davon zur Reduktion anwenden und die Operation bis zur völligen Auflösung des Zinks führen.

Skrabal (Zsch. anal. Ch. **42**, 359) verwendet auf 1 g Eisen etwa 100 g Zink, wobei freilich der geringste Eisengehalt desselben schon sehr große Fehler verursachen wird. Da das Zink auch Titansäure reduziert, so ist darauf Rücksicht zu nehmen.

Bei sehr geringen Eisenmengen verwendet Gintl (Zsch. angew. Ch. 1902, 398; 424), um keinen fremden Körper in die Lösung zu bringen, mit Wasserstoff beladenes Palladium, dadurch erhalten, daß man verdünnte Schwefelsäure unter Anwendung einer Palladiumdraht-Kathode elektrolysiert. Cl. Winkler (Maßanalyse 3. Aufl. S. 95) schlägt dafür Zylinder aus Palladiumdrahtgewebe vor, die man auch für größere Eisenmengen verwenden kann.

Ebeling (Zsch. angew. Ch. 1901, 571) will die Erkennung der vollständigen Reduktion einfach durch Zusatz von ein wenig Rhodankalium zu der Eisenlösung selbst erleichtern, indem man bis zum Verschwinden der roten Farbe erwärmt. Volhard (a. a. O. S. 609) zeigt, daß dies durchaus nicht angeht, teils weil die Rhodanwasserstoffsäure dabei zerstört wird, teils weil man zur Nachweisung von sehr wenig Eisen einen verhältnismäßig großen Überschuß von Rhodankalium braucht.

Die anderweitig ausgeübten Reduktionsmethoden haben für die Bestimmung kleinerer Eisenmengen in technischen Produkten keine Vorzüge vor der Zinkmethode und werden daher wohl selten für diesen Zweck angewendet. Dahin gehört die Reduktion durch Schwefelwasser-

stoff (empfohlen von Treadwell II, 75[1]), Schwefeldioxyd, Zinnchlorür u. s. w. Anders ist es natürlich mit der Bestimmung größerer Eisenmengen in Erzen u. s. w., die im 2. Bande beschrieben wird; hier sind andere Reduktionsmethoden als mit Zink sehr üblich. Dort finden sich auch die Methoden, die das Eisen in der zu untersuchenden Lösung im Ferrizustande voraussetzen und mit einer reduzierenden Flüssigkeit (Zinnchlorür) austitrieren.

Im vorliegenden Falle und analogen Fällen verwendet man zweckmäßig eine durch zehnfaches Verdünnen der Halbnormallösung (S. 120) dargestellte Chamäleonlösung, welche pro Kubikzentimeter 0,002794 g Fe anzeigt. Auch wendet man am besten ziemlich viel der zu prüfenden Schwefelsäure, z. B. 50 ccm, an, da diese meist nur sehr wenig Eisen enthält.

Um ganz kleine Mengen Eisen zu bestimmen, kann man sich der kolorimetrischen Rhodaneisenmethode bedienen, welche nach meinen Versuchen (Zsch. ang. Ch. 1896, 3) am genauesten wie folgt ausgeübt wird. Es ist kaum möglich, sich eine absolut eisenfreie Salpetersäure zur Oxydation des Oxyduls zu beschaffen. Man kann aber hierauf verzichten, wenn man mit möglichst eisenfreier Salpetersäure arbeitet, von dieser nur sehr wenig anwendet, zu dem Kontrollversuche ganz ebenso viel nimmt und diesen überhaupt in ganz gleicher Weise wie den Versuch mit der unbekannten Lösung behandelt. Man verfährt deshalb am besten genau wie folgt.

Zur Ausführung der Versuche dienen Zylinderchen aus recht weißem Glase, mit Glasstöpsel, welche bis 25 ccm in $^1/_{10}$ ccm geteilt sind und zur Erleichterung des Schüttelns über der 25 ccm-Marke noch etwa 5 cm hoch sind. Die Gesamthöhe der Zylinder beträgt 17 cm, die innere Weite 13 mm. Natürlich sollen diese Zylinder möglichst gleiche Abmessungen haben, so daß gleiche Räume eine gleiche Höhe darin einnehmen. Man wird davon mindestens drei Stück brauchen, läßt sich aber besser gleich 4—6 Stück anfertigen. An Reagentien braucht man: a) eine 10 proz. Rhodankaliumlösung, b) reinen Äther, c) eine Ammoniak-Eisenalaunlösung, welche durch Auflösen von 8,630 g Eisenalaun in einem Liter und Verdünnen von 1 ccm dieser Lösung auf 100 ccm erhalten worden ist, also im Liter 0,010 g Eisen enthält. Diese verdünnte Lösung zersetzt sich schnell und kann deshalb nur einige Tage, jedenfalls auch nur bei Lichtabschluß, aufbewahrt werden. Die konzentrierte Lösung, d. h. die durch Auflösen von 8,606 g Eisenalaun in 1 Liter Wasser erhaltene, ist bei Licht- und Luftabschluß längere Zeit haltbar, trübt sich aber zuweilen schon nach kurzer Zeit. Sie kann

[1]) Nach Cappadow, Gaz. chim. ital. **31**, II, 217, und Skrabal, Zsch. anal. Ch. **42**, 359, reißt der dabei niederfallende Schwefel auch Schwefeleisen mit, was diese Methode ungenau macht.

jedenfalls durch Zusatz von etwas Schwefelsäure haltbarer gemacht werden. Setzt man z. B. zu einer die obige Menge Eisenalaun enthaltenden Lösung vor dem Auffüllen zur Litermarke 5 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure, so wird diese Flüssigkeit auch nach langer Zeit keine Trübung zeigen. Die Menge der Schwefelsäure, welche auf diesem Wege in die Kolorimeterprobe hineinkommt, beträgt kaum 1 mg und ist daher ohne allen Belang. Auch die konzentriertere Eisenalaunlösung sollte bei Lichtabschluß aufbewahrt werden. Endlich d) reine Salpetersäure, wie oben.

Man bereitet nun die zu prüfende Lösung durch Oxydation mit genau 1 ccm Salpetersäure unter Erwärmung vor. Dazu verwendet man 50 ccm der mit Wasser verdünnten Schwefelsäure e) (ursprünglich war die Methode für Tonerdesulfat ausgearbeitet, von dem man 1—2 g auf 50 ccm auflöst). Gleichzeitig wird wieder 1 ccm Salpetersäure d) für sich mit destilliertem Wasser auf 50 ccm verdünnt. Sollte es sich bei der späteren Probe finden, daß man die Lösung e) stärker verdünnen muß, so muß man die Salpetersäure d) auf denselben Verdünnungsgrad bringen, um in beiden Fällen die gleiche, wenn auch minimale Eisenmenge mit der Salpetersäure und ebenso immer die gleiche Menge freier Säure einzuführen. Wenn die Salpetersäure mit Rhodanlösung an sich mehr als eine ganz blaßrötliche Färbung gibt, so ist sie zu verwerfen.

Nun gibt man in einen der Stöpselzylinder (*A*) gerade 5 ccm der zu prüfenden Lösung (Schwefelsäure) e), in den anderen (*B*) 5 ccm der verdünnten Salpetersänre d). Hierauf setzt man zu der letzteren aus einer Bürette eine beliebige Menge, z. B. 1 ccm der Eisenalaunlösung c), dann aber immer ein gleiches Volum Wasser in den das zu untersuchende Muster enthaltenden Zylinder *A*, um stets auf dem gleichen Verdünnungsgrad zu bleiben. Nun fügt man zu jeder der beiden Lösungen 5 ccm der Rhodanlösung a). Beide Lösungen werden sich natürlich färben, aber diese Färbungen sind oft ziemlich schmutzig gelbrot, und ihre Intensität steht keineswegs im Verhältnis zu dem Eisengehalte der Lösungen. Endlich fügt man in beiden Zylindern je 10 ccm Äther b) hinzu, setzt den Stopfen auf und schüttelt anhaltend durch. Bekanntlich ist in der wässerigen sauren Lösung ein Doppelrhodanür von Kalium und Eisen (wohl auch Aluminium) vorhanden. Beim Ausschütteln mit Äther spaltet sich dieses Doppelrhodanür, und in den Äther geht nur (oder vorzugsweise) Eisenrhodanür über, wie schon die rosarote Färbung des Äthers gegenüber der gelbroten der früheren Wasserlösung zeigt. Das Schütteln muß fortgesetzt werden, bis die wäßrige Schicht vollständig entfärbt ist. Übrigens dunkelt die Farbe der ätherischen Lösung allmählich nach, vermutlich infolge einer weiteren Spaltung des Doppelrhodanürs; man muß also alle miteinander zu vergleichenden Proben so schnell als möglich hintereinander ansetzen und am besten erst nach

einigen Stunden Stehens zur Vergleichung bringen. Grobe Unterschiede lassen sich ja sofort bemerken, so daß man neben dem Zylinder *A*, welcher die Schwefelsäurelösung enthält, wohl nur zwei Zylinder *B* und *C* benötigen wird, welche mit den nahezu richtigen Mengen von Eisenalaunlösung beschickt sind; die definitive Entscheidung wird man nach obigem erst nach einigen Stunden treffen. Allzulange (etwa über Nacht) soll man damit nicht warten; es ist mehrmals vorgekommen, daß nach längerer Zeit sich der Äther fast oder ganz entfärbte und eine stark gefärbte dünne Flüssigkeitszone an der Grenze zwischen Äther und Wasser entstand. Dies trat nur ausnahmsweise ein und ist wohl auf Spuren von Verunreinigungen zurückzuführen, die bei ihrer äußerst geringen Menge kaum nachweisbar sein werden.

Die Genauigkeit der Vergleichung kann man recht gut auf ± 0,1 ccm der Eisenalaunlösung, also auf ± 0,000001 g Eisen in den zur Prüfung angewendeten 5 ccm schätzen, jedoch nur, wenn die Gesamtmenge des Eisens höchstens = 2 ccm Eisenalaunlösung c) oder = 0,00002 g Eisen betrug. Das ist ein Zwanzigstel des Gesamtbetrages, was bei sehr kleinen Gehalten, von Tausendsteln oder auch Hundertsteln von Prozenten, vollkommen genügt, aber bei erheblich höherem Gehalte an Eisen nicht mehr als ausreichend erachtet werden kann. Hier muß dann die Titriermethode eintreten, die bei jenen minimalen Gehalten ganz versagen würde.

Man kann bis auf obige Genauigkeit ohne Schwierigkeit schon bei Betrachtung der ätherischen Schicht im durchfallenden Licht, also nach der kleineren Dicke der Ätherschicht, kommen. Noch sicherer wird die Entscheidung beim Schiefdaraufsehen von oben, oder beim Durchblicken von oben durch die ganze Höhe der Ätherschicht, wobei die beiden zu vergleichenden Zylinder ein wenig über eine weiße Unterlage gehalten werden (dies ist viel besser, als sie auf dieser Unterlage stehend zu betrachten). Noch genauer könnte man natürlich mit eigentlichen Kolorimetern arbeiten, bei denen die Bilder der beiden zu vergleichenden Flüssigkeiten durch Prismen dicht nebeneinander projiziert werden. Aber abgesehen von dem ziemlich hohen Preise solcher Instrumente, sind sie in der käuflichen Form für den vorliegenden Zweck ungeeignet, da die Zylinder oben offen, nicht zum Schütteln eingerichtet sind, der Äther nicht vor Verdunstung geschützt ist und der Kitt, mit dem die Glasböden angekittet sind, dem Äther auch kaum widerstehen wird. Auch hat man dann immer nur zwei Zylinder zur Verfügung, während wir drei oder vier brauchen. (Seyda beschreibt in Chem.-Ztg. 1898, S. 1086 eine für Wasseruntersuchungen bestimmte, nicht wesentlich von obigem abweichende Methode.)

Bestimmung der Salzsäure. Man kocht 10 ccm der Säure in einem Kölbchen, leitet die Dämpfe an die Oberfläche von etwas in einem

Kölbchen befindlichen Wasser, welches die H Cl absorbiert, und bestimmt letzteres acidimetrisch oder mit $^1/_{10}$ N.-Silbernitrat nach S. 141.

Bestimmung des Arsens. Man verdünnt etwa 20 g der Säure mit Wasser, filtriert von ausgeschiedenem Bleisulfat ab und behandelt mit einem Strome Schwefeldioxyd, bis die Flüssigkeit stark danach riecht, um die Arsensäure zu arseniger Säure zu reduzieren, wozu längere Zeit und ein erheblicher Überschuß von SO_2 erforderlich ist, vertreibt das überschüssige SO_2 durch Erhitzen unter Einleitung von CO_2, neutralisiert genau mit Natriumkarbonat und ein wenig Natriumbikarbonat und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung und Stärke bis zur blauen Färbung. 1 ccm der Jodlösung zeigt 0,00495 g As_2O_3 an. (Bei irgend erheblichem Gehalt an Eisen ist dieses zuerst zu entfernen.)

Die Gegenwart von Blei, Antimon, Kupfer, Platin etc. macht diese Bestimmung ziemlich kompliziert (Leroy Mc Cay, Amer. Chem. J. 7, 6).

Nach Böckmann fällt man aus der wie oben mit SO_2 und dann mit CO_2 behandelten Säure unter mäßigem Erwärmen durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff das Arsen nebst den übrigen aus sauren Lösungen fällbaren Metallen aus. Man wäscht auf dem Filter mit heißem Wasser (anfänglich unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure) aus, bis beim Verdunsten des Waschwassers auf Platinblech kein Rückstand hinterbleibt; dann trocknet man und wägt. Nach dem Wägen befeuchtet man den aus Schwefelarsen und Antimonsulfid bestehenden Niederschlag mit kaltem Wasser und wäscht, wenn das Filter wieder völlig feucht geworden ist, mit verdünntem Ammoniak wiederholt aus. Der auf dem Filter bleibende Rückstand — Schwefel und Antimonsulfid — wird mit heißem Wasser ausgewaschen und, wie oben, getrocknet. Die Differenz beider Wägungen gibt den Gehalt an Schwefelarsen bezw. Arsen (genügend genau für technische Bestimmungen) an.

Nach Neher (Zsch. anal. Ch. 32, 45) fällt man das Arsen durch H_2S aus saurer Flüssigkeit. Hattensaur (Zsch. angew. Ch. 1896, 130) verdünnt 500 ccm Schwefelsäure mit 500 ccm Wasser, setzt unter Abkühlung 500 ccm verdünnte Salzsäure (1 : 2) zu, leitet unter Abkühlung $^3/_4$ bis 1 Stunde lang Schwefelwasserstoff ein und filtriert sofort den Niederschlag ab, der aus reinem, bleifreiem As_2S_5 besteht. Das Filtrieren und Auswaschen kann in einem Gooch-Tiegel (S. 31) aus Platin oder Porzellan geschehen; zuletzt entfernt man darin eine Spur Schwefel durch heißen Alkohol, trocknet und wägt im Tiegel. Mangels eines Gooch-Tiegels löst man auf dem Filter in 20 ccm verdünntem Ammoniak (1 : 2), dampft im Porzellantiegel ein, oxydiert zu Arsensäure und bestimmt als arsensaure Ammonmagnesia. Bei Anwendung der ersteren Methode (Bestimmung als Arsenpentasulfid) kann man eine Bestimmung in 3—4 Stunden machen.

Sehr kleine Mengen von Arsen bestimmt man annähernd durch Vergleichung der Arsenspiegel bei dem Verfahren von Marsh-Berzelius, vgl. S. 368 ff.

Atterberg (Chem.-Ztg. 1901, 264) bestimmt Arsen kolorimetrisch durch Kochen mit starker Salzsäure, Auffangen des Destillates in Wasser, Eindampfen mit Salpetersäure und Reduktion durch Zinnchlorür oder Natriumhypophosphit.

Rauchende Schwefelsäure (Anhydrid, Oleum).

Die rauchende Schwefelsäure wird gewöhnlich als eine Auflösung von Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid, SO_3) in Schwefelsäurehydrat (H_2SO_4) angesehen. In Wirklichkeit enthält sie als Hauptbestandteil meist $H_2S_2O_7$, Pyroschwefelsäure, aus der das sog. 45 proz. Oleum ganz und gar besteht. Die übrigen Sorten sind bei Gehalten unter 45 Proz. Gemenge von Pyroschwefelsäure mit Hydrat, bei solchen über 45 Proz. Gemenge der ersteren mit Anhydrid. Der Gehalt wird stets in Prozenten von Anhydrid angegeben, ohne Rücksicht auf das Vorhandensein der Pyroschwefelsäure zu nehmen. Diese selbst wird für die Analyse betrachtet als ein Gemenge von 55 Tl. H_2SO_4 mit 45 Tl. SO_3.

Eigenschaften der rauchenden Schwefelsäuren. Die Pyroschwefelsäure, $H_2S_2O_7$, also Oleum von 45 Proz. SO_3, sowie auch diejenigen Säuren, welche neben Pyroschwefelsäure nur wenig H_2SO_4 oder SO_3 enthalten, also Oleumsorten von etwas unter 40 Proz. bis beinahe 60 Proz. sind fest; dagegen diejenigen Sorten, welche 0 bis fast 40 Proz. oder 60 bis 70 Proz. SO_3 enthalten, sind ölige Flüssigkeiten. Über 70 Proz. hinaus ist das „Oleum" wieder fest und geht schließlich in wirkliches Anhydrid über.

Schmelzpunkte von Oleum nach Knietsch
(Berl. Ber. 1901, 4100).

Prozent SO_3	Schmelzpunkt Grad	Prozent SO_3	Schmelzpunkt Grad	Prozent SO_3	Schmelzpunkt Grad
0	+ 10	35	+ 26·0	70	+ 9·0
5	+ 3·5	40	+ 33·8	75	+ 17·2
10	— 4·8	45	+ 34·8	80	+ 20·0
15	— 11·2	50	+ 28·5	85	+ 33·0 (27·0) [1]
20	— 11·0	55	+ 18·4	90	+ 34·0 (27·7)
25	— 0·6	60	+ 0·7	95	+ 36·0 (26·0)
30	+ 15·2	65	+ 0·8	100	+ 40·0 (17·7)

[1]) Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Schmelzpunkte von frischen, noch nicht polymerisierten Säuren.

Siedepunkte von Oleum nach Knietsch
(a. a. O. S. 4110).

SO_3, Gesamt-Prozent	SO_3, freies Prozent	Siedepunkt °C.	Barometerdruck mm
82·3	3·64	212	759
83·4	9·63	170	759
86·45	26·23	125	759
89·5	42·84	92	759
93·24	63·20	60	759
99·5	97·2	43	759

Spezifische Gewichte der rauchenden Schwefelsäure bei 35° nach Knietsch
(a. a. O. S. 4101).

Gesamt-SO_3 Prozent	SO_3 frei Prozent	Spez. Gew.	Gesamt-SO_3 Prozent	SO_3 frei Prozent	Spez. Gew.
81·63	0	1·8186	91·18	52	1·9749
81·99	2	1·8270	91·55	54	1·9760
82·36	4	1·8360	91·91	56	1·9772
82·73	6	1·8425	92·28	58	1·9754
83·09	8	1·8498	92·65	60	1·9738
83·46	10	1·8565	93·02	62	1·9709
83·82	12	1·8627	93·38	64	1·9672
84·20	14	1·8692	93·75	66	1·9636
84·56	16	1·8756	94·11	68	1·9600
84·92	18	1·8830	94·48	70	1·9564
85·30	20	1·8919	94·85	72	1·9502
85·66	22	1·9020	95·21	74	1·9442
86·03	24	1·9092	95·58	76	1·9379
86·40	26	1·9158	95·95	78	1·9315
86·76	28	1·9220	96·32	80	1·9251
87·14	30	1·9280	96·69	82	1·9183
87·50	32	1·9338	97·05	84	1·9115
87·87	34	1·9405	97·42	86	1·9046
88·24	36	1·9474	97·78	88	1·8980
88·60	38	1·9534	98·16	90	1·8888
88·97	40	1·9584	98·53	92	1·8800
89·33	42	1·9612	98·90	94	1·8712
89·70	44	1·9643	99·26	96	1·8605
90·07	46	1·9672	99·63	98	1·8488
90·44	48	1·9702	100·00	100	1·8370
90·81	50	1·9733			

Man kann diese Tabelle auch benutzen, wenn es sich darum handelt, aus einem Oleum durch Zusatz von konzentrierter Sehwefelsäure eine Säure mit weniger freiem SO_3 herzustellen. Hierfür hat Gerster (Chem.-Ztg. 1887, 3) folgende Formel gegeben:

$$x = 100 \frac{b - a}{a - c},$$

bei der x die zu 100 T. des Oleums zuzusetzende Schwefelsäure, a das Gesamt-SO_3 in 100 T. der gewünschten Säure, b das Gesamt-SO_3 in 100 T. des zu verdünnenden Oleums, c das SO_3 in 100 T. der zur Verdünnung verwendeten Schwefelsäure bedeutet. Die Werte für a und b werden aus der obigen Tabelle entnommen; c erfährt man durch Multiplikation des Prozentgehaltes der Schwefelsäure an H_2SO_4 mit 0,816.

Verunreinigungen. Diese können ganz dieselben wie bei der gewöhnlichen Schwefelsäure sein, werden aber, seitdem die rauchende Schwefelsäure ausschließlich durch das Kontaktverfahren dargestellt wird, nur in unbedeutendem Maße auftreten.

Über die Prüfung auf diese Verunreinigungen vgl. das bei der Prüfung der gewöhnlichen Schwefelsäure Angeführte (S. 363 ff.).

Quantitative Analyse der rauchenden Schwefelsäure[1]).

Schon die Probenahme hat hier ihre Schwierigkeiten. Bei dem flüssigen Oleum oder den teilweise oder ganz krystallisierten Produkten bis 45 Proz. SO_3 sind diese nicht sehr groß, da die letzteren sich ohne Gefahr in einem verschlossenen Gefäße auf dem Sandbade bei 30° verflüssigen lassen. Zugelötete Blechflaschen werden in den Fabriken meist in einem erwärmten Raume aufgestellt, so daß ihr Inhalt ohnehin flüssig ist. Am besten öffnet man vor dem Erwärmen den Verschluß und bedeckt sofort wieder mit einem Uhrglase, wobei kein merklicher Verlust an Gehalt stattfindet; dies verhütet das Entstehen von Druck, welcher beim Öffnen einen Unfall verursachen könnte.

Die an SO_3 reicheren Produkte lassen sich durch Erwärmen nicht völlig verflüssigen; es bleibt immer ein gallertartiger Rückstand, aber da dieser dieselbe Zusammensetzung wie der flüssige Teil hat, so kann man das Muster unbesorgt dem letzteren entnehmen.

Das so gezogene größere Muster dient zur Entnahme der für die Analyse dienenden Proben mittels der nachher zu bechreibenden Pipetten.

---

[1]) Fürstenau, Chem.-Ztg. 1880, 18; Möller, ebend. 1880, 569; Becker, 1880, 600; Cl. Winkler, Chem. Ind. 1880, 194; Clar u. Gaier, ebend. 1881, 251; Rosenlecher, Zsch. anal. Chem. 87, 209; Setlik, Chem.-Ztg. 1889, 1670; Rabe, Chem.-Ztg. 1901, 345; Lunges Taschenb. f. Sodaf. 3. Aufl. S. 179; dessen „Sodaindustrie“ 3. Aufl. I, 204.

Festes Oleum (Pyroschwefelsäure) muß in der Probeflasche vor dem Ansaugen der Probe durch mäßiges Erwärmen verflüssigt werden und bleibt dann lange genug flüssig, um es auch nach dem Wägen noch aus der Pipette auslaufen lassen zu können. Eigentliches Anhydrid oder dem nahe kommende Produkte können jedoch nicht in dieser Art behandelt werden, weil sie dabei zu massenhafte Dämpfe ausstoßen würden. Hier verfährt man nach Stroof, wie folgt. Einige Stücke des Anhydrids werden in einer Flasche mit Glasstopfen abgewogen und hier mit so viel genau analysiertem Monohydrat gemischt, daß ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibendes Oleum von etwa 70 Proz. SO_3 entsteht. Die Lösung wird durch Erwärmen auf 30—40° bei lose aufgesetztem Stopfen befördert. Die Analyse des Gemisches wird wie sonst bewerkstelligt.

Das Prinzip der Analyse von Oleum ist folgendes. Da dessen Wert wesentlich auf seinem Gehalt an freiem Anhydrid, SO_3, beruht, so bestimmt man durch Titrieren die Gesamt-Acidität, die man als SO_3 berechnet. Das zu 100 Proz. fehlende, als H_2O angenommen, würde für je 18,01 Teile H_2O immer 80,06 Teile SO_3 beanspruchen, um H_2SO_4 zu bilden. Dies wird ausgerechnet und das übrig bleibende SO_3 als freies Anhydrid angenommen. Man muß aber bedenken, daß außer dem Wasser noch andere Bestandteile vorhanden sein können, von denen namentlich SO_2 einen erheblichen Einfluß ausübt (s. u.); zuweilen kommen auch fixe Bestandteile in mehr als Spuren vor. Diese muß man also bestimmen und von dem Wasser abziehen, weil sonst der Gehalt an freiem SO_3 zu niedrig erscheinen würde.

Die Analyse von rauchender Schwefelsäure oder Anhydrid wird folgendermaßen ausgeführt.

Das Oleum wird häufig abgewogen in gewogenen, dünnwandigen Kugelröhren von ca. 20 mm Durchmesser, die nach beiden Seiten in lange, kapillare Spitzen auslaufen. Man saugt 3—5 g des eben geschmolzenen, vollkommen homogenen Oleums in eine solche Kugelröhre, welche davon nicht ganz zur Hälfte gefüllt sein soll. Das Ansaugen geschieht am bequemsten mit Hilfe einer gewöhnlichen enghalsigen Flasche, welche mit einem Kautschukstopfen verschlossen ist, durch den ein dichtschließender Glashahn geht, über dessen freies Ende ein Kautschukschlauch gezogen ist. Man stellt in der Flasche durch Aussaugen mit dem Munde ein teilweises Vakuum her, schließt den Hahn, schiebt den Kautschukschlauch über eines der kapillaren Enden der Wiegekugel und läßt nun durch Öffnen des Hahnes beliebig viel Oleum in letztere treten.

Nach dem Reinigen schmilzt man eines der kapillaren Enden zu (Verdampfen von SO_3 oder Anziehung von Feuchtigkeit durch das andere Kapillarröhrchen findet während des Abwägens nicht in merklichem

Maße statt) und wägt, am besten auf einem Platintiegelchen, das zwei Einschnitte hat, in welchen die Enden der Kugelröhre lagern; bei zufälligem Zerbrechen der Kugel ergießt sich dann die Säure in den Tiegel statt auf die Wage.

Hierauf wird das Kugelrohr mit dem offenen Ende nach unten in einen kleinen Erlenmeyerschen Kolben (Fig. 113) gesteckt, dessen Hals durch die Kugel gerade verschlossen wird, und in dem genügend Wasser vorhanden ist, damit die Spitze des Rohres ziemlich tief eintaucht. Ein Verlust durch Verdampfen von SO_3 beim Zusammentreten des Oleums mit Wasser ist hierdurch ausgeschlossen. Man bricht nun die obere Spitze ab, spült nach völligem Auslaufen des Oleums die Röhre durch Auftropfen von Wasser in das obere Kapillarrohr nach und spült schließlich die ganze Kugelröhre durch Ansaugen von Wasser gut aus. Die Flüssigkeit wird auf 500 ccm gebracht und je 50 ccm zur Titrierung verwendet. Diese erfolgt mit $^1/_5$ Normal-Natronlauge (1 ccm = 0,008 g SO_3) und Methylorange als Indikator (nicht mit Lackmus; vgl. S. 396). Von der gefundenen Acidität wird die von SO_2 herrührende und durch Titrieren einer anderen Probe mit Jodlösung ermittelte abgezogen.

Fig. 113.

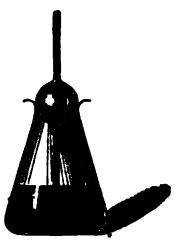


Fig. 114.

Clar und Gaier wägen das Anhydrid (Oleum) in 58 mm hohen und 17 mm weiten Glasfläschchen (Fig. 114) ab, welche einen hohen, eingeschliffenen, oben kugelförmig erweiterten Stöpsel tragen, der an seiner obersten Spitze eine kleine, durch ein Glaspfröpfchen zu verschließende Öffnung hat. Das Innere dieses Stöpsels wird mit Glaswolle ausgefüllt und letztere etwas befeuchtet. Man bringt in dieses Fläschchen 2—3 g des geschmolzenen Anhydrids oder der rauchenden Säure, setzt schnell den Stopfen auf, wägt, beschwert den Kopf des Stopfens durch Umlegen eines starken Platindrahtes um dessen Einschnürung und läßt nun das Fläschchen in umgekehrter Stellung, also mit nach unten gerichteter Mündung, in einen geneigt gehaltenen Kolben von ungefähr 2 l Inhalt gleiten, welcher etwa 500 ccm Wasser von 50 bis 60° enthält, worauf man den wieder aufrecht gestellten Kolben sofort mit einem Uhrglase bedeckt. Um einem möglichen Herausfallen des Stopfens vorzubeugen, kann man ihn vorher mit dünnem Platindraht an den Flaschenhals festbinden.

Bei passender Beschwerung nimmt das Fläschchen mit nach unten gerichtetem Kopfe eine schräge Lage im Wasser an, was für den Ver-

lauf der nachfolgenden Reaktion am günstigsten ist. Anfänglich entweicht ein Teil der durch die Wärme des Wassers ausgedehnten Luft aus dem Fläschchen, später dringt Wasser in dasselbe ein und bewirkt ohne besonders heftige Reaktion die Verdünnung seines Inhalts. Durch Abkühlen des Kolbens von außen läßt sich die Prozedur beschleunigen; Schütteln, überhaupt jede heftige Bewegung ist zu vermeiden. Zuletzt wird das Fläschchen außen und innen mit Wasser abgespült, die Flüssigkeit nach dem Erkalten auf 1 l verdünnt und je 100 ccm derselben mit $^1/_5$ Normal-Natron und Methylorange als Indikator titriert.

Sehr bequem zum Abwägen der rauchenden Schwefelsäure oder des geschmolzenen Anhydrids ist die von Cl. Winkler empfohlene gläserne Hahnröhre (Fig. 115). Die konische Verjüngung des zur Kapillare ausgezogenen längeren Rohrendes muß eine recht gleichmäßige, der Schluß des Hahnes, welcher nicht gefettet werden darf, ein ganz dichter sein. Der längere Teil der Röhre wird durch Ansaugen bis zur Hälfte, höchstens bis zu zwei Dritteln mit der zu untersuchenden Säure gefüllt, der Hahn hierauf geschlossen und die Röhre mit der Spitze nach oben gekehrt, so daß ihr Inhalt nach dem Hahnschlüssel hinfließt. Hierauf nimmt man die Säuberung der Spitze durch sorgfältiges Abwischen mit Papier vor und wägt die Röhre in horizontaler Lage. Eine Veränderung des Gewichts während des Wägens steht durchaus nicht zu befürchten. Man stellt nun die Röhre mit der Spitze nach unten in ein Becherglas, auf dessen Boden sich etwas Wasser befindet, und bewirkt den Ausfluß der Säure höchst allmählich, am besten unter Regulierung durch einen aufgesetzten Schraubenquetschhahn. Gilt es, sehr hochgradige Säure oder reines Anhydrid (welches sich lange flüssig hält) zu verdünnen, so läßt man den Röhreninhalt in eine Schicht grob gestoßenen, krystallisierten und völlig neutralen Glaubersalzes ausfließen, wobei dessen Krystallwassergehalt die Verdünnung ruhig und gefahrlos bewirkt (vgl. jedoch a. f. S.). Zuletzt spritzt man in die Hahnröhre von oben einen Tropfen Wasser, läßt kurze Zeit stehen und kann nun das Ausspülen der Röhre vornehmen. Das Glaubersalz wird in Wasser gelöst, die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen gebracht und ein mit der Pipette herausgehobener Teil titriert.

Fig. 115.

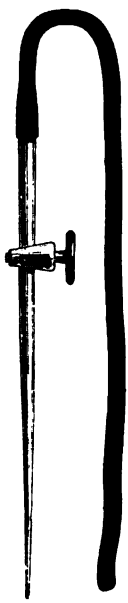
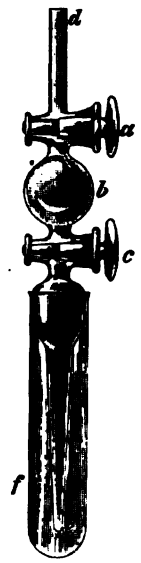


Fig. 116.



Am bequemsten, nicht nur für diesen Zweck, sondern überhaupt in allen Fällen, wo Flüssigkeiten abgewogen werden sollen, welche mit der Luft nicht in Berührung kommen dürfen (rauchende Säuren aller Art, Ammoniak etc.), ist die Kugelhahnpipette von Lunge und Rey, Fig. 116. Die Hähne *a* und *c* müssen auch ohne Einfetten dicht schließen. Man schließt *c*, öffnet *a*, saugt bei *d* und schließt während des Saugens *a*, so daß in *b* eine Luftverdünnung entsteht. Nun taucht man *e* in die Säure ein und öffnet *c*, aber nicht *a*, worauf die Säure in der Pipette aufsteigt; sie darf jedoch nicht bis *c* steigen. Die Dämpfe werden in *b* zurückgehalten. Man schließt *c*, reinigt *e* auswendig, steckt die Pipette in das Schutzrohr *f* und wägt. (Bei stark rauchender Salpetersäure u. dgl. kann während des Wägens ein Tröpfchen aus der Spitze von *e* austreten. In solchen Fällen ist es besser, von vornherein etwas Wasser in *f* mitzuwägen, wobei aber die leere Pipette noch nicht in *f* eingeführt sein darf, damit ihre Spitze nicht benetzt wird.) Dann nimmt man sie aus *f* heraus, steckt *e* in Wasser, läßt durch Öffnen von *c* den Inhalt langsam auslaufen, spritzt durch *d* und *a* etwas Wasser in *b* ein, läßt etwas stehen und spült vollständig nach. Wenn man nur 0,5—1 g Säure abgewogen hat, titriert man lieber direkt; die Resultate fallen so genauer als beim Verdünnen auf größeres Volumen und Herauspipettieren aus. Bei größeren Mengen verdünnt man auf ein bestimmtes Volumen und pipettiert einen Teil zur Analyse heraus.

Bei stärkstem (über 70 proz.) Oleum kann man nicht direkt in Wasser einlaufen lassen, ohne Verlust zu erleiden. Man wägt solches Oleum in Glaskügelchen wie oben ab, schmilzt beide Enden zu, bringt das Kügelchen in eine ziemlich viel Wasser enthaltende Flasche, verschließt diese mit einem dicht schließenden Glasstopfen, zertrümmert das Kügelchen durch Schütteln der Flasche, läßt etwas stehen und titriert. (Das (S. 394) vorgeschriebene Auslaufenlassen in gepulvertes Glaubersalz gibt nicht ganz genaue Resultate, weil der Umschlag der Farbe des Indikators dabei nicht scharf ist.)

Wie schon erwähnt (S. 392), muß man von der durch Titration ermittelten Acidität dasjenige abziehen, was auf Rechnung von schwefliger Säure kommt, die kaum je in käuflichem Oleum fehlt. Ich habe (Zsch. angew. Ch. 1895, 221) folgenden hierbei zu beachtenden Umstand hervorgehoben: Man bestimmt allgemein die schweflige Säure mit Jodlösung und bringt sie dann von der gleichzeitig ermittelten Gesamtacidität in Abzug. Aber hier kann leicht ein Fehler unterlaufen, wenn man nämlich nicht berücksichtigt, daß beim Titrieren der schwefligen Säure der Umschlag der Farbe des Indikators unter ganz verschiedenen Bedingungen stattfindet. Bei Anwendung von Phenolphtalein tritt der Umschlag ein, wenn auf 1 Mol. SO_2 gerade 2 Mol. Na OH kommen, also

Na_2SO_3 entstanden ist; bei Methylorange dagegen, wenn auf 1 Mol. SO_2 1 Mol. Na OH verbraucht ist, also $NaHSO_3$ entstanden ist. Lackmus kann man für SO_2 gar nicht anwenden, da hier ganz unbestimmte, zwischen beiden eben erwähnten Grenzen liegende Ergebnisse erhalten werden (vgl. S. 78).

Es ist aus diesem Grunde nicht tunlich, die rauchende Schwefelsäure mit Lackmus zu titrieren, weil man dann gar nicht weiß, wieviel man für SO_2 in Abzug bringen soll. Da auch Phenolphtalein wegen des unvermeidlichen Kohlensäuregehalts der Natronlauge (Ammoniak fällt ja hier als Titrierflüssigkeit außer Betracht) kein guter Indikator für diesen Fall ist, so wird man jedenfalls beim Methylorange bleiben müssen, muß aber dann bedenken, daß 1 ccm Normalnatron (0,04006 g Na OH), das $^1/_2$ Mol. SO_3 (0,04003 g SO_3) anzeigt, ein ganzes Mol. SO_2 (0,06406 g SO_2) neutralisiert. Man darf also für jedes verbrauchte ccm der $^1/_{10}$ Jodlösung nicht, dem Äquivalentverhältnisse nach, je 0,1 ccm Normalnatron, sondern nur 0,05 ccm Normalnatron oder 0,1 ccm $^1/_2$ N.-Natron u. s. w. von dem Gesamttiter in Abzug bringen. Wird dies vernachlässigt, so begeht man bei rauchender Schwefelsäure einen sehr großen Fehler. Da nämlich bei der Analyse alles, was nicht als SO_3 oder SO_2 vorhanden ist, als Wasser gerechnet wird, so wird man bei der unrichtigen Verrechnung der SO_2 nicht nur zu wenig SO_3, sondern auch gerade ebenso viel zu viel Wasser finden, wird dieses natürlich mit der entsprechenden Menge SO_3 (= 4,444 mal der Menge des Wassers) verbunden denken müssen, und dann viel zu wenig freies SO_3 zu haben glauben.

In einem konkreten, von mir a. a. O. aus der Praxis entnommenen Beispiele war durch unrichtige Verrechnung der schwefligen Säure ein Irrtum von $8^1/_4$ Proz. freiem SO_3 zum Nachteile der Fabrik vorgekommen — allerdings ein ganz extremer Fall.

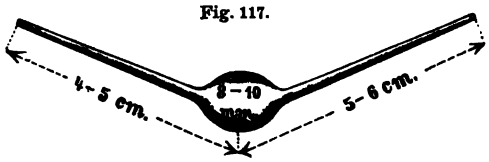
Genau dieselbe Rücksicht muß man natürlich nehmen, wenn man, statt das Wasser mit 4,444 zu multiplizieren, um das dadurch gebundene SO_3 zu finden, die Tabelle S. 399 anwendet, die freilich im vorliegenden Falle keine Zeitersparnis bei der Rechnung gewährt. Man muß nämlich den ersten Teil der Rechnung ganz wie oben ausführen, also die vorhandenen Mengen von Gesamt-SO_3, SO_2 und H_2O ermitteln. Die SO_2 muß aber doch außer Spiel bleiben und darf nicht etwa, durch unrichtige Anwendung der Tabelle, so verrechnet werden, als ob sie Wasser wäre. Man darf also nicht z. B. in der Tabelle einfach die einem Gesamtgehalte von 95,21 Proz. SO_3 entsprechende Zahl aufsuchen bezw. durch Interpolation ermitteln; man käme dann auf nur 73,26 Proz. freies SO_3, also ein total falsches Resultat, noch falscher als vorhin. Vielmehr muß man sagen: die SO_2 bleibt zunächst außer Betracht; die gefundenen 95,21 Proz. SO_3 müssen auf 95,21 + 2,36 = 97,57 T. wasserhaltige Säure verrechnet werden und machen dann 97,57 Proz. derselben aus. Beim Aufsuchen

dieser Zahl und Interpolieren mit der Tabelle S. 399 finden wir 86,82 Proz. SO_3 und 12,18 Proz. H_2SO_4. Diese 86,82 Proz. müssen nun auf die SO_3-haltige Säure umgerechnet werden, was $\frac{97{,}57 \times 86{,}82}{100} = 84{,}71$ Proz. SO_3 ausmacht. Wir sind also auf dasselbe Resultat wie vorher gekommen, haben aber erheblich mehr Rechnungen ausführen müssen, um so mehr, als die Interpolationen nicht gut im Kopfe auszuführen sind.

Im obigen ist, wie bei allen bisher gegebenen Anweisungen zur Gehaltsbestimmung des Oleums, alles als H_2O angenommen, was nicht als SO_3 und SO_2 gefunden worden ist. Es wird sich jedenfalls empfehlen, auch die fixen Verunreinigungen durch Abdampfen zu bestimmen, da sonst der 4,444fache Betrag derselben an SO_3 zu wenig gefunden wird.

Rosenlecher (Zsch. anal. Ch. **37**, 209) beschreibt ganz eingehend die in Freiberg für die Betriebskontrolle angewendete Methode. Man stellt sich Wägeröhrchen von der in Fig. 117 gezeigten Gestalt aus einer 5—6 mm weiten Glasröhre dar, gleich eine größere Anzahl auf einmal, wobei die auf der Figur angegebenen Dimensionen einzuhalten sind.

Fig. 117.



Die Enden der Kapillaren werden vor einer kleinen Spiritusflamme auf $^1/_2$ mm, bei ganz starkem Oleum und Anhydrid auf $^1/_4$ mm Öffnung verengert. Die Füllung erfolgt durch Ansaugen vermittels eines über die kürzere Kapillare gezogenen kapillaren Gummischlauches, eventuell unter Einschiebung eines mit Krystallsoda gefüllten Reagierzylinders. Man saugt, bis die Flüssigkeit in die Kugel zu steigen beginnt, die schweren Anhydriddämpfe aber noch nicht bis in den kurzen Schenkel gelangt sind. Nun dreht man das Kugelröhrchen so, daß die Schenkel nach oben stehen, bringt durch sanftes Aufklopfen die Flüssigkeit größtenteils in die Kugel, wischt gründlich mit Filtrierpapier ab und legt die gefüllten Röhrchen der Reihe nach quer über eine mit numerierten Ausschnitten versehene Pappschachtel. Die Abwägung erfolgt auf einem Platintiegel (S. 393) oder auf einem dazu angefertigten Gestell aus Messingdraht. Bei der angegebenen Weite der Kapillaren ist eine Wasseranziehung oder Verdunstung während der Zeit der Vorbereitung und des Wägens selbst bei reinem Anhydrid nicht zu befürchten; doch darf man natürlich die Röhrchen weder vor noch nach dem Wägen direkt mit den Fingern angreifen, um sie nicht zu erwärmen. Die Über-

führung in wäßrige Lösung erfolgt durch Einführung in mit 20—30 ccm Wasser von Zimmertemperatur und dem Indikator beschickte Flaschen in der Art, daß das Oleum nicht ausfließen kann, Aufsetzen des Glasstöpsels, der vom Wasser benetzt sein muß, und in horizontaler Lage der Flasche, wobei der Indikator seine Farbe noch behalten soll, festes Eindrücken des Stöpsels und Schütteln der Flasche bis zu völliger Zertrümmerung des Röhrchens und Verschwinden der weißen Dämpfe, worauf man durch den Flaschenhals selbst titriert. Selbst bei schnellem Arbeiten betragen die Differenzen selten mehr als 0,15 Proz. (was sich augenscheinlich auf den Gesamtsäuregehalt, nicht auf das freie SO_3 bezieht).

Dobriner und Schranz (Zsch. ang. Ch. 1896, 453) lösen 6—8 g in einer Röhre eingeschmolzenes Oleum durch Zertrümmern der Röhre in ca. 150 ccm Wasser in einer verschlossenen Literflasche und fügen eine solche Menge abgewogenes, chemisch reines und trockenes Natriumkarbonat hinzu, daß nur noch 3—4 ccm Normallauge zum Zurücktitrieren erforderlich sind. Hierdurch werden die Fehler der Titerstellung, der Bürette u. s. w. auf einen verschwindend kleinen Betrag gebracht.

Die Resultate der Titrierung werden zuerst auf Prozente von Gesamt-SO_3 (mit oder ohne Wasser) berechnet, wobei jedes ccm N.-Natronlauge 0,04003 g SO_3 anzeigt; das Verhältnis zwischen freier SO_3 und dem vorhandenen H_2SO_4 kann dann aus folgender von Knietsch (Berl. Ber. 1901, S. 4114) berechneter Tabelle entnommen werden. Man kann sich auch der allgemeinen Formel

$$SO_3 = S - 4{,}444\ (100 - S)$$

bedienen, in welcher SO_3 das freie Schwefeltrioxyd, und S das durch Titrierung gefundene Gesamt-SO_3 bedeutet.

Grünhut (Zsch. anal. Ch. **38**, 167) gibt folgende Tabelle (S. 400), durch die man sofort Hundertstel Prozente ablesen kann. Die linke Hälfte zeigt die Mengen von Trioxyd, die den gefundenen ganzen Prozenten H_2SO_4 entsprechen. Für 106 Proz. H_2SO_4 sucht man z. B. die Stelle, welche im Kreuzungspunkte der Vertikalspalte 10 und der Horizontalspalte 6 entspricht = 26,657 Proz. Der rechten Hälfte entnimmt man die Werte für die Dezimalstellen. Man sucht in der Vertikalspalte * die erste Dezimale und geht horizontal nach rechts, bis man an die Spalte gelangt, die oben mit der zweiten Dezimale überschrieben ist. So findet man z. B. für 0,78 Proz. H_2SO_4 den Wert 3,465. Man addiert nun die Prozente für die Ganzen und die Dezimalen. Hatte man also bei der Titration 100,78 Proz. H_2SO_4 gefunden, so bekommt man dafür 26,657 + 3,465 = 30,12 Proz. als Prozentgehalt des Oleums an Trioxyd. Selbstverständlich berücksichtigt man dabei nach S. 395 u. 397 das SO_2 und den festen Abdampfrückstand.

Tabelle zur Auffindung des Gehaltes des Oleums an freiem SO_3 aus dem analytisch gefundenen Gehalt an gesamtem SO_3.

SO_3		SO_3		SO_3		SO_3		SO_3		SO_3	
Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei
81·63	0·0	84·7	16·7	87·8	33·6	90·9	50·5	94·0	67·3	97·0	83·7
81·7	0·4	84·8	17·2	87·9	34·1	91·0	51·0	94·1	67·9	97·1	84·2
81·8	0·9	84·9	17·8	88·0	34·7	91·1	51·6	94·2	68·4	97·2	84·8
81·9	1·5	85·0	18·3	88·1	35·2	91·2	52 1	94·3	69·0	97·3	85·3
82·0	2·0	85·1	18·9	88·2	35·8	91·3	52·6	94·4	69·5	97·4	85·8
82·1	2·6	85·2	19·4	88·3	36·3	91·4	53·2	94·5	70·1	97·5	86·4
82·2	3·1	85·3	20·0	88·4	36·8	91·5	53·7	94·6	70·6	97·6	86·9
82·3	3·6	85·4	20·5	88·5	37·4	91·6	54·3	94·7	71·2	97·7	87·5
82·4	4·2	85·5	21·0	88·6	37·9	91·7	54·8	94·8	71·7	97·8	88·0
82·5	4·7	85·6	21·6	88·7	38·5	91·8	55·4	94·9	72·2	97·9	88·6
82·6	5·3	85·7	22·2	88·8	39·0	91·9	55·9	95·0	72·8	98·0	89·1
82·7	5·8	85·8	22·7	88·9	39·6	92·0	56·4	95·1	73·3	98·1	89·7
82·8	6·4	85·9	23·2	89·0	40·1	92·1	57·0	95·2	73·9	98·2	90·2
82·9	6·9	86·0	23·8	89·1	40·6	92·2	57·5	95·3	74·4	98·3	90·7
83·0	7·5	86·1	24·3	89·2	41·2	92·3	58·1	95·4	75·0	98.4	91·3
83·1	8·0	86·2	24·9	89·3	41·7	92·4	58·6	95·5	75·5	98·5	91·8
83·2	8·5	86·3	25·4	89·4	42·3	92·5	59·2	95·6	76·1	98·6	92·4
83·3	9·1	86·4	26·0	89·5	42·8	92·6	59·7	95·7	76·6	98·7	92·9
83·4	9·6	86·5	26·5	89·6	43·4	92·7	60·3	95·8	77·1	98·8	93·5
83·5	10·2	86·6	27·0	89·7	43·9	92·8	60·8	95·9	77·7	98·9	94·0
83·6	10·7	86·7	27·6	89·8	44·5	92·9	61·3	96·0	78·3	99·0	94·6
83·7	11·3	86.8	28·1	89·9	45·0	93·0	61·9	96·1	78·8	99·1	95·1
83·8	11·8	86·9	28·7	90·0	45·6	93·1	62·4	96·2	79·3	99·2	95·6
83·9	12·3	87·0	29·2	90·1	46·1	93·2	63·0	96·3	79·9	99·3	96·2
84·0	12·9	87·1	29·8	90·2	46·6	93·3	63·5	96·4	80·4	99·4	96·7
84·1	13·4	87·2	30·3	90·3	47·2	93·4	64·1	96·5	81·0	99·5	97·3
84·2	14·0	87·3	30·9	90·4	47·7	93·5	64·6	96·6	81·5	99·6	97·8
84·3	14·5	87·4	31·4	90·5	48·3	93·6	65·2	96·7	82·0	99·7	98·4
84·4	15·1	87·5	31·9	90·6	48·8	93·7	65·7	96·8	82·6	99·8	98·9
84·5	15·6	87·6	32·5	90·7	49·4	93·8	66·2	96·9	83·1	99·9	99·5
84·6	16·2	87·7	33·0	90·8	49·9	93·9	66·8				

Setlik beschreibt eine einfache und rasch ausführbare Bestimmung der rauchenden Schwefelsäure. Sie stützt sich auf die bekannte Eigenschaft des Oleums, an der Luft zu rauchen, bis alles SO_3 in Schwefelsäuremonohydrat verwandelt ist. Die Analyse wird wie folgt ausgeführt. Man wägt wenigstens 50 g (um die Rechnung abzukürzen, am besten 100 g) von dem betreffenden Muster auf einer gewöhnlichen Wage (Empfindlichkeit 0,1 g) in einem langhalsigen, 130 bis 200 ccm fassenden Kolben und läßt destilliertes Wasser aus einer gut ausgezogenen,

Tabelle zur Ermittlung des Schwefeltrioxydgehaltes im Oleum aus der als H_2SO_4 berechneten Gesamt-Acidität.

Ganze			*	Hundertstel									
10	11	12		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	44·428	88·857	0	0	0·044	0·089	0·133	0·178	0·222	0·267	0·311	0·355	0·400
4·443	48·871	93·300	1	0·444	0·489	0·533	0·578	0·622	0·666	0·711	0·755	0·800	0·844
8·886	53·314	97·743	2	0·889	0·933	0·977	1·022	1·066	1·111	1·155	1 200	1·244	1·288
13·329	57·757	—	3	1·333	1·377	1·422	1·466	1·511	1·555	1·599	1·644	1·688	1·733
17·771	62·200	—	4	1·777	1·822	1·866	1·910	1·955	1·999	2·044	2·088	2·133	2·177
22·214	66·643	—	5	2·221	2·266	2·310	2·355	2·399	2·444	2·488	2·532	2·577	2·621
26·657	71·085	—	6	2·666	2·710	2·755	2·799	2·843	2·888	2·932	2·977	3·021	3·066
31·100	75·528	—	7	3·110	3·154	3·199	3·243	3·288	3·332	3·377	3·421	3·465	3·510
35·543	79·971	—	8	3·554	3·599	3·643	3·688	3·732	3·776	3·821	3·865	3·909	3·954
39·986	84·414	—	9	3·999	4·043	4·087	4·132	4·176	4·221	4·265	4·310	4·354	4·398

in $^1/_{10}$ ccm geteilten Hahnbürette langsam tropfenweise zufließen. Da die Reaktion immerhin sehr heftig ist, so muß man für gute Kühlung des Kolbens sorgen. Zu Anfang zischt der ins Oleum gefallene Tropfen sehr stark und bildet dicke Nebel; nach und nach wird die Reaktion ruhiger und die Nebel geringer. Gegen Ende der Reaktion muß man, um gut beobachten zu können, nach Zusatz eines jeden Tropfens so lange schütteln, bis der Rauch von der Schwefelsäure vollständig absorbiert ist. Wenn sich an der Oberfläche der Säure gar kein Rauch mehr bildet, und ein in die Mitte gefallener Tropfen sich ruhig auflöst, so ist die Operation beendet.

Das Berechnen der Analyse ist sehr einfach: 9 ccm H_2O sättigten 40 SO_3, also 100 ccm H_2O entsprechen 444 SO_3. Hat man beispielsweise 100 g Oleum genommen und 6 ccm Wasser verbraucht, so enthält das Muster 26,64 Proz. freies SO_3. Man kann sich leicht eine Tafel herstellen, die gleich den Gehalt an SO_3 angibt:

Verbrauchte ccm Wasser für 100 g Muster	freies SO_3	Verbrauchte ccm Wasser für 100 g Muster	freies SO_3
0,1	0,444	1,1	4,882
0,2	0,888	1,2	5,332
0,3	1,333	1,3	5,777
0,4	1,776	1,4	6,221
0,5	2,222	1,5	6,666
0,6	2,664	1,6	7,104
0,7	3,110	1,7	7,544
0,8	3,551	1,8	7,996
0,9	3,996	1,9	8,440
1,0	4,444	2,0	8,888

Es ist gut, vor der Analyse die Stärke des Oleums ungefähr zu kennen, da ein über 35 Proz. SO_3 enthaltendes Oleum der heftigen Reaktion wegen nicht gut direkt titriert werden kann. Zweckmäßiger verdünnt man dann das Muster durch Zusatz von Schwefelsäuremonohydrat zuerst auf 30—35 Proz. Natürlich muß das Monohydrat sorgfältig bereitet sein und in gut schließenden Flaschen aufbewahrt werden. Setlik empfiehlt diese Methode zur Fabrikationskontrolle. Bei ein wenig Übung sei sie schnell auszuführen und bleibe hinsichtlich Genauigkeit (?) nicht hinter der Titration mit Normallauge zurück, besonders dann, wenn das Oleum durch schweflige oder arsenige Säure, Eisensulfat oder andere Körper verunreinigt ist.

Auf einigermaßen ähnlichem Prinzipe beruht die Methode von Rabe, doch operiert dieser zur Beseitigung des Rauchens nicht mit Wasser, sondern mit starker (95 proz.) Schwefelsäure von ganz bestimmtem Gehalte, was freilich die Methode nur komplizierter und in der Ausübung noch weniger sicher macht (vgl. darüber meine „Sodaindustrie“ 3. Aufl. I, 212). Seine Methode, wie auch die von Setlik ist nur für Betriebsproben, nicht für den Verkauf brauchbar.

Sulfat- und Salzsäure-Fabrikation.

Von

Prof. Dr. G. Lunge, Zürich.

A. Salzsolen und Salinenbetrieb[1]).

Die Salzsolen werden sowohl am Orte ihrer Gewinnung (Bohrlöcher u. s. w.) als auch dem ihrer technischen Verwertung (Salinen, Ammoniaksodafabrikation etc.) einer regelmäßigen Kontrolle mittels Aräometer unterworfen. Selbstverständlich hat man auch im technischen Betriebe genau auf die Temperatur zu achten und sich von der Richtigkeit der angewendeten Aräometer zu überzeugen. Über die Prüfung der Aräometer und über die häufige Fehlerhaftigkeit der im Handel sich findenden (namentlich der billigeren) Aräometer siehe S. 177 ff.

In den Salinen wendet man öfters besondere Aräometer an, die ein direktes Ablesen der „Lötigkeit“ oder „Pfündigkeit“ gestatten. Mit „Lötigkeit“ („Prozentigkeit“) bezeichnet man die Gewichtsteile Rohsalz, welche in 100 Gewichtsteilen Salzsole enthalten sind; unter „Pfündigkeit“ versteht man die Pfunde Rohsalz, unter „Wasserpfündigkeit“ die Pfunde Wasser, welche in einem Kubikfuß Sole enthalten sind, während „Grädigkeit“ die Gewichtsteile Wasser angibt, in denen je ein Gewichtsteil Rohsalz gelöst ist.

Gesättigte Kochsalzlösung siedet bei 109,4° und enthält bei dieser Temperatur zwischen 29,4 und 29,5 Proz. Kochsalz.

Über die Beziehungen zwischen spezifischem Gewicht der Salzlösungen und ihrem Salzgehalt gibt folgende für 15° C. gültige Tabelle Auskunft.

---

[1]) Meist auszüglich nach Böckmann.

Vol.-Gew.	Prozent Na Cl	Vol.-Gew.	Prozent Na Cl	Vol.-Gew.	Prozent Na Cl
1·00725	1	1·07385	10	1·14315	19
1·01450	2	1·08097	11	1·15107	20
1·02174	3	1·08859	12	1·15931	21
1·02899	4	1·09622	13	1·16755	22
1·03624	5	1·10384	14	1·17580	23
1·04366	6	1·11146	15	1·18404	24
1·05108	7	1·11938	16	1·19228	25
1·05851	8	1·12730	17	1·20098	26
1·06593	9	1·13523	18	1·20433	26·395

Eine neue Untersuchung über die spez. Gewichte von Chlornatriumlösungen, mit Reduktion auf Wasser von 4° und allen erforderlichen Vorsichtsmaßregeln, ist von H. C. Hahn angestellt worden (Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 621; ausz. Ch. Cbl. 1898, II, 699). Für technische Zwecke hat dies gerade wegen der großen erforderlichen Subtilität kein Interesse.

Analyse der Salzsolen und Mutterlaugen.

Man ermittelt 1. das spezifische Gewicht mit einem Densimeter oder einem Baumé'schen Aräometer (im letzteren Falle unter Benutzung der auf S. 352 angegebenen Reduktionstabelle der Grade Baumé auf spezifisches Gewicht).

2. Gesamtchlor (ausgedrückt in Chlornatrium). 10 ccm Sole werden zu 1000 ccm verdünnt und hiervon 10 ccm mit der S. 407 erwähnten Silberlösung titriert.

3. Schwefelsäure. 50 ccm Sole werden mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, mit etwa dem gleichen bis doppelten Volumen Wasser verdünnt und nach dem Erwärmen allmählich mit heißer Chlorbaryumlösung gefällt. Der klar abgesetzte Niederschlag wird wiederholt mit salzsäurehaltigem warmen Wasser dekantiert und auf dem Filter selbst ausgewaschen (vgl. S. 375).

4. Eisenoxyd und Thonerde, Kalk und Magnesia. $^1/_4$ l Sole wird mit etwas Salpetersäure erwärmt, mit Ammoniak gefällt und einige Zeit erwärmt. Der abfiltrierte Niederschlag wird nochmals in Salzsäure gelöst und wieder gefällt, worauf man Eisenoxyd und Thonerde in bekannter Weise ermittelt.

Im Filtrate werden Kalk und Magnesia auf die S. 411 ff. angegebene Weise bestimmt. Die Berechnung der Analysenresultate geschieht genau nach den bei der Analyse des Salzes (S. 408) angegebenen Vorschriften.

5. Doppeltkohlensaure Salze von Eisenoxydul, Kalk und Magnesia. Man kocht 500 ccm Sole in einem hohen Becherglase oder Erlenmeyerschen Kolben ziemlich stark ein, setzt von neuem Wasser hinzu und wiederholt das Kochen und Eindampfen einige Male. Schließlich setzt man zu der stark eingedampften Flüssigkeit behufs völliger Lösung des ausgeschiedenen Salzes warmes Wasser, filtriert, wäscht mit warmem Wasser aus, löst in Salzsäure, fällt mit (kohlensäurefreiem) Ammoniak, wiederholt event. Lösen und Fällen, filtriert das Eisenoxydhydrat ab, löst es noch feucht in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4), titriert nach der Reduktion ohne Verdünnung mit Chamäleonlösung und zieht die für die schwache Rotfärbung der Flüssigkeit allein verbrauchte Menge Chamäleon ab. Im Filtrate bestimmt man Kalk und Magnesia wie S. 411 ff. Man führt die doppeltkohlensauren Salze in der Analyse als kohlensaure Salze an und hat selbstverständlich von der unter 4 gefundenen Gesamtmenge von Kalk, Magnesia (und Eisenoxyd) den den gefundenen Mengen kohlensaurer Salze entsprechenden Betrag abzuziehen, ehe man den Rest des Kalks und der Magnesia als Sulfate resp. Chloride in Rechnung stellt. Der Gehalt an Calciumbikarbonat pflegt in den Salzsolen ein nicht geringer (etwa 0,2—0,5 g und darüber pro Liter) zu sein, dagegen findet sich doppeltkohlensaure Magnesia in weit geringeren Mengen vor und kann ihre (bei Betriebsanalysen unnötig aufhaltende) Bestimmung unbedenklich vernachlässigt werden.

6. Der Wassergehalt ergibt sich durch Abzug der Summe der gefundenen festen Bestandteile von dem Gewichte eines Liters Sole.

Die Resultate werden auf 1 Liter Sole resp. Mutterlauge (die genau ebenso analysiert wird) umgerechnet.

B. Kochsalz (Steinsalz) [1].

Der Schmelzpunkt des Kochsalzes liegt nach Carnelley (J. Chem. Soc. 1878, **2**, 280) bei 772°, nach V. Meyer und Riddle bei 815,4°.

Das Salz des Handels kann als fremde Bestandteile enthalten: Feuchtigkeit, an Calciumsulfat etc. chemisch gebundenes Wasser, Chlormagnesium, Chlorcalcium, die Sulfate von Calcium, Natrium, Magnesium und Kalium, Chlorkalium, Magnesiumkarbonat, organische Substanz (Bitumen, Bergöl etc.), gasförmige Kohlenwasserstoffe („Knistersalz"), Ton[2]).

[1]) Größtenteils nach Böckmann.

[2]) Durch einen derartigen Tongehalt (selten mehr als 0,1 Proz.) nimmt das Salz gewöhnlich eine blaugraue, zuweilen aber auch, je nach der Farbe des Tones, eine gelbe, braune, rötlichbraune oder grünliche Färbung an (Schwarzenberg).

Seltener kommen (in minimalen Spuren) im Salze vor: Bromkalium, Jodkalium, Chlorlithium, welche Stoffe als verhältnismäßig leicht löslich sich in den Mutterlaugen anreichern. (So fand Krauch in der konzentrierten Mutterlauge der Saline Werl 3,3754 g Ka Br, 0,0137 g Ka J und 8,9833 g Li Cl pro Liter.) Borsaure Magnesia ist als Beimengung im Steinsalz zu Staßfurt aufgefunden worden. Zuweilen ist der Gehalt an fremden löslichen Salzen so groß, daß das Steinsalz dadurch zum Gebrauch als Nahrungsmittel untauglich wird.

Ein größerer Gehalt an Chlormagnesium (0,2 Proz. genügt schon) gibt dem Salze einen scharfen Salzgeschmack und macht es hygroskopisch. Ebenso wirkt in letzterer Hinsicht ein bedeutender Gehalt an Chlorcalcium.

Wir besprechen nun der Reihe nach die analytische Prüfung von gewöhnlichem Salz, von denaturiertem Salz und von reinem Chlornatrium für analytische Zwecke.

I. Gewöhnliches Salz. a) Die Herstellung der Durchschnittsprobe ist S. 14 beschrieben.

b) Qualitativ wird man hin und wieder namentlich auf Kali, sodann etwa noch auf Alkalibromid und -jodid und in Ausnahmefällen, wenn es sich um Küchensalz handelt, auf Metallsalze (Blei, Kupfer, Zinn), die es aus den Geräten bei der Reinigung aufnehmen kann, prüfen. Diese Metalle weist man auf bekannte Art nach. Ein einfaches Verfahren zum qualitativen Nachweis der anderen genannten Stoffe beruht darauf, daß man eine größere Menge Salz mit einer zur völligen Lösung ungenügenden Menge Wassers auszieht, den filtrierten Auszug auf $^1/_3$ eindampft, nochmals filtriert und das Filtrat in zwei Teile teilt. Den einen versetzt man mit Platinchlorid und schüttelt stark (zitronengelber Niederschlag bei Anwesenheit von Chlorkalium), den anderen versetzt man Tropfen für Tropfen mit Chlorwasser und schüttelt mit Chloroform, wobei zuerst das Jod, dann das Brom in Freiheit gesetzt wird. (Siehe auch S. 410 die Krauchsche Prüfung auf Jod.)

c) Die quantitative Analyse des Salzes geschieht bei der regelmäßigen Kontrolle des technischen Betriebes gewöhnlich durch ein abgekürztes Verfahren. Man bestimmt Wasser, Gesamtchlor (ausgedrückt als Chlornatrium) und Schwefelsäure, welche man als Calciumsulfat berechnet. Dazu ermittelt man noch das in Wasser Unlösliche. In periodischen Zwischenräumen werden diese abgekürzten technischen Analysen noch ergänzt durch eine Bestimmung von Kalk und Magnesia, von Eisenoxyd und dem in Salzsäure Unlöslichen, wodurch man zugleich den Gehalt an Sand und Ton, sowie durch Differenz annähernd den kohlensauren Kalk und die kohlensaure Magnesia findet (siehe unten). Das vorhandene Chlormagnesium, sowie das Natriumsulfat resp. Chlorcalcium

kann man an Hand der Analysenresultate nach dem weiter unten mitgeteilten einfachen, aber für technische Zwecke vollkommen genügenden Verfahren berechnen.

1. Wasser. a) Feuchtigkeit. 5 g des Salzes werden im gut bedeckten Platintiegel, um Verknistern zu verhindern, erst ganz allmählich erhitzt, dann einige Minuten in schwachem Glühen erhalten. Hierdurch wird der Gesamtwassergehalt (Feuchtigkeit und die meist sehr geringe Menge chemisch gebundenen Wassers) bestimmt. Diese sehr allgemein eingeführte Methode hat den Nachteil, daß trotz aller Vorsicht ein geringer Verlust von Salz durch das nicht ganz zu vermeidende Verknistern verursacht wird. Durch Anwendung möglichst neuer Platintiegel mit glatten Wänden und gut schließendem Deckel, und durch Stellen des den Tiegel tragenden Statives auf einen Bogen schwarzen Glanzpapiers läßt sich dieser bis zu 1 Proz. und darüber betragende Verlust zwar sehr einschränken, allein die ganze Methode entbehrt doch der absoluten Sicherheit und der raschen, oder ohne direkte Beaufsichtigung möglichen Ausführbarkeit. Bei Betriebsanalysen, wo Dutzende von Wasserbestimmungen, darunter solche von noch nicht vollständig getrocknetem Salze der Abtropfbühnen (mit bis zu 15 Proz. Wasser) zu machen sind, fallen diese Umstände entschieden ins Gewicht, und namentlich bei wasserreicherem Salze (über 7—8 Proz. Wasser) ist die genannte Methode infolge stärkeren Verknisterns weniger genau.

Böckmann empfiehlt deshalb statt dessen folgende Methode, die bei vollkommener Genauigkeit gestattet, eine größere Reihe Wasserbestimmungen gleichzeitig und ohne Beaufsichtigung während des Trocknens durch einen Gehilfen ausführen zu lassen.

Ein kleiner, vollkommen ausgetrockneter Erlenmeyer-Kolben (Höhe ca. 14—15 cm, Inhalt ca. $^1/_4$ l) wird mit einem aufgesetzten, ebenfalls trockenen Trichter abgewogen. Alsdann bringt man etwa 5 g Salz hinein, welches gerade den Boden des Kolbens bei den angegebenen Dimensionen in dünner Schicht bedecken wird, und stellt das genaue Gewicht des Salzes durch abermaliges Wägen des Kolbens mit aufgesetztem Trichter fest. Nun bringt man den Kolben auf ein vorher erwärmtes transportables Sandbad von 40 × 20 cm, gestellt auf einen Vierfuß mit Brennerkranz, dessen Sandtemperatur etwa 140—150° betragen soll, und das bequem Platz für 8 solcher Erlenmeyer Kolben bietet.

Man nimmt nun die Trichter von den Kolben herunter und stellt sie neben jeden zugehörigen Kolben auf den Tisch. Das Wasser beginnt sich alsbald zu verflüchtigen und vorläufig an der oberen Kolbenwandung festzusetzen. Nach 3—4 Stunden ist alles als Feuchtigkeit vorhandene Wasser aus dem Salze ohne jedes knisternde Geräusch verflüchtigt. Man nimmt nunmehr die Erlenmeyer-Kolben nach dem Wiederaufsetzen der

zugehörigen Trichter[1]) der Reihe nach vom Sandbade herunter, läßt sie an freier Luft auf einer dicken Glas- oder Marmorplatte erkalten und wägt sie in dem Maße wieder, als sie vollkommen erkaltet sind.

β) Chemisch gebundenes Wasser. Erhitzt man nun die Erlenmeyer-Kolben nach Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes direkt und vorsichtig (um ein sonst nur zu leicht eintretendes Springen der Kolben zu verhüten) auf einem Drahtnetze (Aluminiumplatte u. dgl.), und zwar dieses Mal, um Verluste durch Dekrepitieren zu vermeiden, mit aufgesetztem Trichter, so entweicht unter ebenso lebhaftem Knistern, als ob überhaupt noch gar keine Entfernung des allergrößten Teiles des Wassers stattgefunden hätte, der kleine Rest des Wassers, welches in chemischer Bindung (an Calciumsulfat etc.) im Salze vorhanden ist. Da dieser Betrag sehr häufig unter 0,1 Proz., selten mehr als $^1/_4$—$^1/_3$ Proz. beträgt, so kann man die Ermittelung des „chemisch gebundenen Wassers" bei technischen Analysen auch unbedenklich fortlassen.

2. Gesamtchlor (ausgedrückt in Chlornatrium). 10 g der feingepulverten Durchschnittsprobe (S. 405) werden in lauwarmem Wasser gelöst und in einem 500 ccm-Kolben nach dem Abkühlen auf 15° bis zur Marke verdünnt. 10 ccm (entsprechend 0,1 g Salz) werden mit 100 ccm Wasser verdünnt, mit 10 Tropfen einer 10 proz. Kaliumchromatlösung versetzt und nach S. 141 mit Silberlösung titriert. Da zur schwachen Rötung der Flüssigkeit ein Überschuß von 0,2 ccm Silberlösung erforderlich ist, so zieht man diesen von der beim Titrieren verwendeten Menge ab. Jedes ccm der $^1/_{10}$ N.-Silberlösung zeigt 0,005850 g Na Cl. Wenn man 5,850 g Salz zu 500 ccm auflöst und 25 ccm davon zur Titrierung verwendet, so zeigt die verbrauchte Zahl ccm der $^1/_{10}$ N.-Silberlösung $\times$ 2 direkt die Prozente Na Cl an.

3. Schwefelsäure. Weitere 10 g werden in lauwarmem Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst. Bei stark tonhaltigem Salze muß man die Digestion mit verdünnter Salzsäure längere Zeit fortsetzen, um sicher allen Gips zu lösen. Die Flüssigkeit wird in einem $^1/_2$ l-Kolben nach dem Abkühlen zur Marke verdünnt und alsdann durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. 250 ccm des Filtrates werden zum Kochen gebracht und mit heißer Chlorbaryumlösung in geringem Überschusse gefällt. Der schwefelsaure Baryt wird erst durch Dekantieren mit mit Salzsäure angesäuertem Wasser und dann auf dem Filter ebenso ausgewaschen (S. 375).

4. Unlösliches in Wasser und Säure, Kalk und Magnesia. 50 g der fein zerriebenen Durchschnittsprobe werden in lauem Wasser

[1]) Die aufgestellten Trichter sollen ein Erkaltenlassen des getrockneten Salzes in freier Luft (statt unter dem Exsikkator) gestatten und bei der unter β) beschriebenen Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers Salzverlust durch Knistern verhüten.

gelöst. Man filtriert durch ein Filter, das mit einem gleich schweren zweiten tariert ist (S. 33). Das Unlösliche spült man ohne Verlust in eine kleine gläserne Reibschale und zerreibt es mit genügend Wasser, um allen Gips in Lösung zu bekommen. Man dekantiert das Wasser in der Reibschale ab und wiederholt das Verreiben noch einige Male. Schließlich bringt man den Rückstaud aufs Filter und trocknet bei 100°, wodurch sich das in Wasser Unlösliche (Ton, Sand, Eisenoxyd, kohlensaurer Kalk etc.) ergibt. Man löst dies nun auf dem Filter in warmer, verdünnter Salzsäure, fällt mit Ammoniak, löst den Niederschlag wieder in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) und bestimmt nach Reduktion durch Zink durch Titrieren mit Chamäleonlösung das Eisenoxyd (S. 384). Die direkte Titration der salzsauren, nach der Reduktion mit Mangansulfat (20 ccm einer 20 proz. Lösung) versetzten Lösung gibt wegen Unsicherheit der Endreaktion weniger gute Resultate. Der in Salzsäure unlösliche, mit Wasser nachgewaschene Filterrückstand wird bei 100° abermals getrocknet, wodurch sich der Gehalt an Sand und Ton ergibt. Addiert man zu diesen beiden Bestandteilen das Eisenoxyd und zieht die Summe von dem in Wasser Unlöslichen ab, so wird man die Differenz in der Regel als kohlensauren Kalk (und kohlensaure Magnesia) verrechnen können.

Im Filtrate von dem in Wasser Unlöslichen wird nach Zusatz von Salmiak und Ammoniak Kalk und Magnesia auf bekannte Weise bestimmt (S. 411 ff.).

Berechnung. Alle Magnesia wird als Chlormagnesium berechnet und die äquivalente Menge Chlornatrium vom „Gesamt-Chlornatrium“ abgezogen, wodurch sich der wirkliche Gehalt an Chlornatrium ergibt. Wurde mehr Schwefelsäure gefunden, als dem gefundenen Gehalt an löslichem Kalk entspricht, so wird ihr Überschuß als Natriumsulfat in Rechnung gesetzt. Im umgekehrten Falle ist der Rest von Kalk an Chlor zu binden und die dem Chlorcalcium äquivalente Menge Chlornatrium von dem gefundenen Chlornatriumgehalte des Salzes gleichfalls abzuziehen.

J. und S. Wiernik (Zsch. angew. Ch. 1893, 43) heben hervor, daß man in Kochsalz und Salzsolen das Magnesiumchlorid direkt bestimmen solle, da nach der üblichen Berechnungsweise ganz irrige Resultate erfolgen können. Sie extrahieren das getrocknete Salz mit absolutem Alkohol, der nur das Chlormagnesium löst, und bestimmen in dem vom Alkohol befreiten Auszuge entweder die Magnesia als Pyrophosphat oder das Chlor durch Titrieren, was übereinstimmend $MgCl_2$ ergeben soll. In der ursprünglichen Lösung bestimmen sie, wie gewöhnlich, die gesamte Magnesia, Kalk, Chlor und Schwefelsäure. Die Schwefelsäure verrechnet man zuerst auf Kalk, sodann auf den Überschuß an Magnesia über die bei der direkten Bestimmung des $MgCl_2$ gefundene Menge; ein

etwaiger Rest von Schwefelsäure wird als Natriumsulfat verrechnet. Die dem gefundenen $MgCl_2$ entsprechende Menge Chlor zieht man vom Gesamtchlor ab und berechnet das übrige Chlor als NaCl.

(Alle diese Berechnungen wären ganz illusorisch für verdünnte Lösungen, bei denen die Salze fast ganz in Ionen gespalten, zum Teil auch hydrolytisch dissoziiert sind, aber hier haben wir es allerdings mit festen Salzen und konzentrierten Lösungen zu tun, bei denen größtenteils wirklich vorhandene Salze anzunehmen sind.)

II. Denaturiertes Salz[1]). Eine qualitative Prüfung auf Denaturierungsmittel wird selten notwendig sein. Es wird sich bei der ohnehin nicht häufigen Analyse von denaturiertem Salz fast immer um die Frage handeln, ob der gesetzlichen Vorschrift hinsichtlich des Prozentsatzes des Denaturierungsmittels genügt oder vielmehr eine Abweichung nach der negativen oder positiven Seite zu konstatieren ist. Man wird also fast immer auch wissen, um welche Denaturierungsmittel es sich handelt. Zudem verraten sich die häufiger angewendeten Denaturierungsmittel leicht durch rein äußere Prüfung des Salzes. So ist die gewöhnlich angewendete Denaturierung des Viehsalzes mit Eisenoxyd und Wermutpulver sowohl durch die rote Färbung des Salzes als durch den charakteristischen, aromatischen Geruch des Wermutpulvers ohne weiteres erkennbar. Ruß und Kienruß verraten sich durch die graue, Eisenvitriol durch die grünliche Färbung des Salzes, Kienöl, Petroleum und andere Mittel durch den eigentümlichen Geruch oder durch ölige, kleine Tropfen, die sich zeigen, wenn man das in der Probeflasche aufbewahrte Salz einige Zeit stehen läßt.

Die quantitative Prüfung auf richtigen Prozentzusatz der betr. Denaturierungsmittel erfolgt nach bekannten analytischen Prinzipien. Hier sollen deshalb nur einige allgemeine Fingerzeige für eine derartige Prüfung gegeben werden. Man löst 50 g des zu prüfenden Salzes in Wasser auf, filtriert und bestimmt (nach S. 407 f.) das in Wasser Unlösliche. Letzteres kann außer den (auf S. 408 besprochenen) gewöhnlichen Verunreinigungen des Salzes von anorganischen Denaturierungssubstanzen enthalten: Eisenoxyd (Mennige, Braunstein, Smalte), von organischen: Holzkohle, Ruß, Braunkohlen-, Steinkohlen-, Torfpulver und Wermutpulver. Durch Veraschen des in Wasser Unlöslichen ergibt sich die Menge der organischen Denaturierungsstoffe. In dem veraschten Rückstand bestimmt man das Eisenoxyd wie S. 408.

Die wäßrige Lösung kann enthalten: Schwefelsäure, Salzsäure (Prüfung mit Lackmuspapier!), Metallsalze (Eisenvitriol, Alaun, seltener Kupfervitriol, Zinnchlorür, Ammoniumzinnchlorid); in der wäßrigen Lö-

[1]) Auszugsweise nach Böckmann.

sung in Form öliger Tropfen verteilt resp. als ölige Schicht auf der wäßrigen Flüssigkeit können vorhanden sein die verschiedenen organischen Kohlenwasserstoffe und Öle. Den Prozentzusatz von Petroleum etc. ermittelt man durch Ausschütteln mit einem geeigneten Lösungsmittel und Verdampfen desselben.

III. Reines Chlornatrium für analytische Zwecke. Die Handelssorten desselben sind nach Krauch: Natr. chlorat. chem. pur., Natr. chlorat. puriss., Natr. chlorat. puriss. exsicc., Natr. chlorat. puriss. fus. Das Natr. chlorat chem. pur. ist absolut rein, die verschiedenen Sorten Natr. chlorat. „puriss." genügen häufig (aber nicht immer, was bei Titerstellung von Silberlösungen wohl zu beachten ist!) für analytische Zwecke. Diese Präparate enthalten nach Krauch gewöhnlich geringe Spuren von schwefelsauren Salzen, Kalk oder Magnesia. Kubel (Arch. Pharm. 1888, 440) fand Natr. chlorat. pur. des Handels magnesiumchlorid- und ammoniumchloridhaltig.

Im nachfolgenden teilen wir die Krauchschen Prüfungsvorschriften für Natr. chlorat. chem. pur. mit.

Klar löslich und frei von Schwefelsäure: 3 g sollen mit 20 ccm Wasser eine klare und neutrale Lösung geben; wenn diese auf 80 ccm verdünnt, zum Kochen erhitzt und mit Chlorbaryum versetzt wird, so soll sich nach mehrstündigem Stehen keine Schwefelsäurereaktion zeigen.

Prüfung auf alkalische Erden und schwere Metalle: 3 g werden in 50 ccm Wasser gelöst, die Lösung wird zum Kochen erhitzt und oxalsaures Ammon, Natriumkarbonat und Schwefelammon zugegeben, wodurch keine Trübung entstehen soll.

Jod: 20 ccm der wäßrigen Lösung des Salzes (1 : 20) mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung und hierauf mit Stärkelösung versetzt, dürfen letztere nicht färben.

Kalium: Die konzentrierte Lösung des Salzes darf nach Zusatz von Platinchlorid auch bei längerem Stehen keine Fällung zeigen.

C. Schwefelsäure.

Prüfung derselben siehe S. 363 ff. Man wendet zur Sulfatdarstellung ungereinigte Kammersäure oder eine Säure an, die im Glover-Turm oder in den auf den Pyritöfen befindlichen Pfannen konzentriert worden ist. Wenn das Sulfat zur Glasfabrikation bestimmt ist, so ist ein Eisengehalt der Schwefelsäure schädlich; Bestimmung desselben S. 384 ff.

D. Sulfat.

Das aus den Sulfatöfen kommende Sulfat wird in einer mit Steinplatten belegten Halle zur Abkühlung in langen Reihen ausgebreitet.

Man nimmt nun hiervon je einmal des Abends und Morgens mittels einer Schaufel Proben aus verschiedenen Stellen der verschiedenen Reihen jedes Ofens und schöpft diese in die zugehörige Probekiste. Von der genommenen Probe wird ein entsprechender Teil in einer kaffeemühlähnlichen Zerkleinerungsmaschine gemahlen.

Die Begutachtung des Sulfats nach seinem äußeren Ansehen ist weiter unten bei der Sodafabrikation nach Leblanc beschrieben.

Für die Betriebskontrolle genügen die Bestimmungen 1 und 2; die übrigen dienen für Verkaufssulfat.

1. Freie Säure. Man löst 20 g Sulfat zu 250 ccm, pipettiert 50 ccm heraus, setzt Lackmustinktur oder Methylorange zu und titriert mit Normalnatron bis zur Neutralisation. Jedes Kubikzentimeter der Lauge entspricht 1 Proz. SO_3. Man berechnet die ganze Acidität auf SO_3, also auch HCl, sowie $NaHSO_4$ und sauer reagierende Eisen- und Tonerdesalze. Wenn man bei größeren Mengen von Eisen- und Tonerdesalzen deren Einfluß auf diese Bestimmung vermeiden will, so braucht man gar keinen besonderen Indikator, sondern setzt Normalnatron zu, bis die ersten Flocken eines bleibenden Niederschlages erscheinen, welche nunmehr die Sättigung der freien Säure und des Bisulfats anzeigen.

2. Chlornatrium. Von der für No. 1 angefertigten Lösung pipettiert man nochmals 50 ccm heraus, setzt die in 1 verbrauchte Menge Normalnatronlauge zu, um genau zu neutralisieren, sodann ein wenig Kaliumchromatlösung und titriert mit Zehntelnormal-Silberlösung (S. 141). Jedes Kubikzentimeter dieser Lösung (nach Abzug von 0,2 ccm im ganzen) entspricht 0,146 Proz. NaCl. Oder man bedient sich hierbei einer Lösung, welche im Liter 2,9054 g $AgNO_3$ enthält und pro Kubikzentimeter 0,001 g NaCl anzeigt; von dieser entspricht im vorliegenden Falle jedes Kubikzentimeter 0,025 Proz. NaCl.

3. Eisen. Man löst 10 g Sulfat im Wasser, reduziert die Eisensalze durch etwas Schwefelsäure und Zink zu Oxydul und titriert mit Chamäleon nach S. 384, oder bei sehr kleinen Mengen kolorimetrisch nach S. 385 f.

Nach Ost (Zsch. ang. Ch. 1896, 9) enthält in Bleipfannen dargestelltes Sulfat 0,009—0,029 Proz., in Eisenschalen dargestelltes 0,062 bis 0,130 Proz. Fe.

4. In Wasser Unlösliches, wenn vorhanden, wird wie gewöhnlich bestimmt.

5. Kalk. Man löst 10 g in Wasser, wenn nötig unter Zusatz von etwas Salzsäure, setzt Chlorammonium und Ammoniak in schwachem Überschusse zu, erhitzt zum Sieden und fällt mit einer siedenden Lösung von Ammoniumoxalat in ziemlichem Überschuß. Nach 12 stündigem Stehen dekantiert man mehrmals mit kochendem Wasser und wäscht

auf dem Filter heiß aus, unter Zusatz von ein wenig Ammoniumoxalat zum Waschwasser. Das Filter mit Niederschlag wird dann getrocknet und im Platintiegel verbrannt (es darf hierfür noch etwas feucht sein); das Glühen wird dann mit einem Müncke- oder Teclu-Brenner 20 Minuten kräftig fortgesetzt. Bei großen Mengen (die hier nicht in Frage kommen), müßte man vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz glühen. Der Glührückstand wird als CaO berechnet; jedoch muß das vorhandene Fe_2O_3 davon abgezogen werden. Der Exsikkator sollte gegen Eindringen von Feuchtigkeit und Kohlensäure geschützt sein (S. 35).

Wären größere Mengen von Magnesia zugegen, was aber im vorliegenden Falle nie eintreffen wird, so müßte man den ausgewaschenen Niederschlag von Calciumoxalat in ein Becherglas spritzen, mit Salzsäure erhitzen und 2—3 ccm Ammoniumoxalat zusetzen, dann Ammoniak bis zum schwachen Vorwalten, wieder 12 Stunden absitzen lassen und das neu gefällte Calciumoxalat wie oben behandeln. Beide Filtrate werden dann zur Magnesiabestimmung vereinigt.

Statt das Calciumoxalat behufs der Wägung in Calciumoxyd überzuführen, wird häufig empfohlen, es in verdünnter Schwefelsäure aufzulösen und mit Kaliumpermanganat zu titrieren, wobei die Oxalsäure ein Maß für den Kalk abgibt. Man darf dann natülich dem Waschwasser kein Ammoniumoxalat zusetzen und erleidet dadurch beim Auswaschen des Calciumoxalats einen keineswegs zu vernachlässigenden Verlust. Walland (Chem.-Ztg.-1903, 922) begegnet dieser Schwierigkeit dadurch, daß er die zur Titrierung dienende Chamäleonlösung nicht auf Eisen, Oxalsäure und dgl. einstellt, sondern auf Calciumoxalat selbst, das aus reinem CaO (erhalten durch Glühen von $CaCO_3$) hergestellt und in genau gleicher Weise wie der bei der Analyse erhaltene Niederschlag behandelt worden ist, so daß in beiden Fällen die gleichen Fehler entstehen.

(Ein solches Verfahren, das ja zuweilen, namentlich bei technischen Analysen, nicht zu umgehen ist, hat doch immer seine Bedenken und kann jedenfalls nur dann empfohlen werden, wenn viele Analysen nebeneinander vorzunehmen sind; anderenfalls wird gegenüber der Umwandlung des Oxalats in CaO nicht einmal eine Zeitersparnis eintreten.)

6. Magnesia wird aus dem Filtrat von 5 durch Ammoniumphosphat gefällt. Für genaue Arbeiten sollte man in neutraler Lösung bei möglichster Abwesenheit von Ammonsalzen ausfällen und erst nachher Ammoniak zusetzen; man müßte also das Filtrat von 5 eindampfen, durch gelindes Glühen die Ammoniaksalze verjagen, mit wenig Salzsäure ausziehen, von etwa ausgeschiedenem Kohlenstoff abfiltrieren, mit NH_3 genau neutralisieren, siedend heiß tropfenweise mit Natriumphosphatlösung versetzen, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, erkalten lassen, $^1/_3$ des Volums an Ammoniak zufügen, nach 2—3 Stunden (bei

wenig Magnesia nach 12 Stunden) abfiltrieren, mit $2^1/_2$ proz. Ammoniak auswaschen, trocknen, den Niederschlag möglichst vom Filter entfernen, das letztere besonders in der Platinspirale verbrennen und die Asche mit dem Niederschlag erst schwach, schließlich stark glühen. Die Magnesia ist dann als Pyrophosphat vorhanden, wovon 100 Tl. $Mg_2P_2O_7$ = 0,3625 MgO.

Im vorliegenden Falle wird man meist ohne diese Umständlichkeiten das Filtat von 5 ohne Entfernung des Ammonoxalats mit Natriumphosphat ausfällen können; dann sollte man aber den Niederschlag vor dem Filtrieren 24 Stunden stehen lassen.

Etwas abweichend von diesen im wesentlichen nach Treadwell gegebenen Vorschriften für die Trennung von Kalk und Magnesia sind die Ergebnisse einer Arbeit von Th. W. Richards, die er wie folgt zusammenfaßt (Zsch. anorg. Ch. 1901, **28**, 88): Das Magnesium soll in der Lösung nicht in größerer Konzentration als $^1/_{50}$ normal vorhanden sein. Zu der Lösung setzt man die zehnfach äquivalente Menge Ammonchlorid, dann eine hinreichende Menge Oxalsäure, um alles Calcium zu binden. Zweckmäßig drückt man vorher die Dissoziation der Oxalsäure durch Zusatz des 3—4 fachen Äquivalentes an Salzsäure herab. Zu der kochenden, durch einen Tropfen Methylorange gefärbten Lösung setzt man unter andauerndem Rühren, mit gelegentlichen Pausen, langsam sehr verdünntes Ammoniak, was $^1/_2$ Stunde beanspruchen soll. Nach dem Neutralisieren wird ein großer Überschuß von Ammonoxalat zugegeben und 4 Stunden stehen gelassen. Das gefällte Calciumoxalat wird sorgfältig mit ammoniumoxalathaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat enthält das gesamte Magnesium bis auf 0,1—0,2 Proz., und im Niederschlage ist das gesamte Calcium mit etwa dem gleichen Fehlbetrage enthalten.

Heraeus (Zsch. angew. Ch. 1902, 917) macht darauf aufmerksam, daß Platintiegel beim Glühen von Ammonium-Magnesiumphosphat leicht schadhaft werden. Dies tritt sowohl bei absolut reinem Platin wie bei Platin-Iridium ein, aber in sehr unregelmäßiger Weise, und ist auf die Entstehung von Phosphor zurückzuführen, die teils durch Kohle oder reduzierende Gase bei 900°, teils auch schon durch die Einwirkung des aus dem Ammoniak bei hoher Temperatur entstehenden Wasserstoffs bewirkt werden kann. Die Einwirkung des Ammoniaks ist stärker, wenn freies Ammoniumphosphat im Niederschlage vorkommt. Namentlich leicht kann eine schädliche Einwirkung des Ammoniaks bei Gooch-Tiegeln (S. 31) eintreten, wenn man die alten Niederschläge in denselben läßt. Am schlimmsten ist sie, wenn man bei bedecktem Tiegel schnell erhitzt. Bis jetzt sind die Bedingungen noch nicht klargestellt, unter denen die Tiegel am meisten geschont werden.

Eine schnelle und für viele Zwecke genügende Bestimmungsmethode für Kalk und Magnesia ist die, daß man nach Ausfällung von Kieselsäure, Eisenoxyd und Tonerde das Filtrat unter Zusatz von Soda eindampft, durch Glühen die Ammoniaksalze vertreibt, mit Sodalösung aufnimmt, mit heißem Wasser auszieht und die jetzt allein in der Schale zurückbleibenden Karbonate von Kalk und Magnesia als solche (bei 200° getrocknet) oder nach dem Glühen als $CaO + MgO$ wägt. Man kann eigentlich schon aus dem Gewichtsunterschiede zwischen $CaCO_3 + MgCO_3$ und $CaO + MgO$ nach den Regeln der indirekten Analyse CaO und MgO bestimmen, wird aber besser beide zusammen in Sulfate umwandeln. Christomanos (Zsch. anal. Ch. 1903, 606) hat auf diesem Wege viele griechische Magnesite untersucht. Selbstverständlich kann diese bequeme und schnelle Methode, wie alle diejenigen der indirekten Analyse, leicht zu ziemlich großen Fehlern führen.

7. Tonerde. Die Lösung des Sulfats wird, mit ziemlich viel Chlorammonium oder Ammoniumnitrat versetzt, in einer Porzellan- oder Platinschale beinahe zum Sieden erhitzt, dann erst Ammoniak in nicht zu großem Überschusse zugesetzt (Wegkochen desselben ist nicht nur unnötig, sondern eher schädlich), der Niederschlag dreimal unter Zusatz von 1 Tropfen Ammoniak mit heißem Wasser dekantiert, auf das Filter gebracht (wobei man dem Gefäße anhaftende kleine Mengen mit ein wenig Filtrierpapier abwischt), unter Aufwirbeln (S. 274) vollständig mit heißem Wasser ausgewaschen und trocken gesogen. Man kann dann das Filter mit Niederschlag feucht im Platintiegel verbrennen und muß schließlich sehr stark, am besten vor dem Gebläse, glühen. Von dem gefundenen Gewichte wird dasjenige des mitgefällten Eisenoxyds (No. 3) abgezogen.

Das Ammoniak muß vorher (zur Vermeidung des Mitfällens von Kalk) auf völlige Abwesenheit von Kohlensäure geprüft werden (durch Chlorbaryum) und muß nötigenfalls durch Destillation über Kalk davon befreit werden.

8. Schwefelsaures Natron. Man löst 1 g Sulfat auf, fällt den Kalk (zusammen mit Eisen) wie in 5, filtriert ab, dampft das Filtrat zur Trocknis ein, mit Zusatz weniger Tropfen reiner Schwefelsäure, glüht erst für sich, dann noch einmal nach Zusatz eines Stückchens von kohlensaurem Ammoniak und wägt. Von dem gefundenen Gewichte zieht man ab 1. das nach No. 2 gefundene Chlornatrium, berechnet auf schwefelsaures Natron ($1{,}000\ NaCl = 1{,}215\ Na_2SO_4$, oder jedes in No. 2 verbrauchte Kubikzentimeter $^1/_{10}$Normal-Silberlösung $= 0{,}00177$ g Na_2SO_4); 2. die nach No. 6 gefundene Magnesia, berechnet auf $MgSO_4$ ($1{,}000\ MgO = 2{,}9837\ MgSO_4$). Der Rest entspricht dem in 1 g Sulfat wirklich vorhandenen Na_2SO_4.

Isbert und Venator (Zsch. angew. Ch. 1889, 66) verfahren wie folgt: Etwa 2 g der Probe werden in möglichst wenig heißem Wasser

gelöst; mit etwas Ammoniak und hierauf kohlensaurem Ammoniak werden Eisenoxyd und Tonerde, Calcium- und Magnesiumkarbonat ausgefällt, der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, nochmals gefällt, in eine Platinschale abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Das neben dem Sulfat die freie Säure und das Kochsalz enthaltende, ca. 100 ccm betragende Filtrat wird unter Zusatz von etwas schwefelsaurem Ammoniak oder Schwefelsäure (zur sicheren Überführung des Chlornatriums in Natriumsulfat) auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand schwach geglüht bis zum vollständigen Verjagen der Ammonsalze und dann gewogen. Von der hierbei gefundenen Gesamtmenge Na_2SO_4 muß man das dem Natriumchlorid entsprechende Sulfat abziehen.

Die Methode von de Koninck ist in Lunges Sodaindustrie, 2. Aufl. II, 80—81 beschrieben, ebenso diejenige von Grossmann (vgl. auch oben S. 280). Da bei dieser (nach dem Urheber selbst) ein konstanter, unerklärlicher Fehler von 1,3 Proz. auftritt, so dürfte sie kaum für Handelszwecke zu empfehlen sein.

Eine Bestimmung des Gesamtnatrons soll man nach Fenton (Proc. Chem. Soc. 1897—98, S. 21; Ch. Cbl. 1898, I, 688) in folgender Weise ausführen können. Man setzt zu einer konzentrierten neutralen Lösung des Natronsalzes einen Überschuß von dihydroxyweinsaurem Kalium und erhält die Mischung $^1/_2$ Stunde auf 0°. Das gefällte dihydroxyweinsaure Natrium wird abfiltriert, mit eiskaltem Wasser ausgewaschen, in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Chamäleonlösung titriert, wodurch die Dihydroxyweinsäure leicht oxydiert wird. Die Gegenwart von Magnesiumsalz schadet nicht, wohl aber diejenige von Ammoniumsalz.

E. Salzsäure.

Die tägliche Betriebskontrolle hat sich auf die Prüfung der Stärke der aus den Türmen, bezw. Stein- oder Tonvorlagen abfließenden Säure und auf die Prüfung der vollständigen Kondensation zu erstrecken. Man nimmt in den meisten Fabriken nur einige Male des Tages Proben der kondensierten Säure, welche man mit dem Aräometer prüft. Besser ist es jedoch, die aus den Apparaten abfließende Säure durch einen Glaszylinder fließen zu lassen, in dem ein Aräometer befindlich ist, so daß man mit einem Blicke sich von der Stärke der Säure überzeugen kann, ohne den Zeitaufenthalt und die Unannehmlichkeit des Probeziehens zu haben.

Von größter Wichtigkeit ist die tägliche Kontrolle des Entweichens von unkondensiertem Säuregas in die Luft. Bei ziemlich feuchter Luft kann man schon an dem Aussehen der aus dem

Apparat entweichenden Dämpfe bei geübtem Auge einen Schluß auf das Entweichen von Gas ziehen. Zwar sieht man aus den offenen Röhren der Pfannentürme, welche direkt mit der Atmosphäre in Verbindung stehen, auch bei vollkommenster Kondensation fortwährend weiße Wölkchen entweichen; diese bestehen aber dann nur aus Wasserdampf und unterscheiden sich von salzsäurehaltigem Gas dadurch, daß sie sich sofort in der äußeren Luft auflösen und zerstreuen. Die salzsäurehaltigen Gase dagegen bilden dicke, weiße Nebel, welche sich bei feuchterem Wetter als schwerer Schleier auf weite Entfernung hinziehen und lange in dieser Form zusammenhalten. Häufig treten diese Nebel erst auf, wenn das Gas mit der äußeren Luft in Berührung kommt.

In England ist es gesetzlich vorgeschrieben, daß 95 Proz. aller HCl kondensiert werden müssen, und daß die in die äußere Luft entweichenden Gase nicht über $^1/_5$ Grain HCl pro Kubikfuß (= 0,457 g pro cbm) enthalten dürfen; die Gesamtacidität aller Gase darf das Äquivalent von 4 Grains SO_3 pro Kubikfuß (= 9,15 g pro cbm) nicht überschreiten. Das Gas soll auf 60° F. (= 15,5° C.) und 30 Zoll (= fast genau 760 mm) Quecksilberdruck reduziert sein.

Untersuchung der Austrittsgase. Zur Prüfung des Kamingases auf HCl verwendet man in England einen Fletcherschen Kautschuk-Blasebalg-Aspirator, welcher $^1/_{10}$ Kubikfuß fassen soll, jedoch jedenfalls geeicht werden muß, indem man das aus ihm ausgepreßte Gas in ein mit Wasser gefülltes und unter Wasser umgestürztes Glasgefäß treten läßt und dann mißt, wieviel das Volum beträgt. Man entnimmt dann eine größere Anzahl von Balgfüllungen, indem man das Gas aus einem ziemlich weit in den Kamin hineinreichenden, 12 mm weiten Glas-, Porzellan- oder Platinrohre ansaugt, welches, sowie auch der Blasebalg, vorher mit destilliertem Wasser ausgespült wird. Man bringt 200—300 ccm destilliertes Wasser in den Kautschuk-Blasebalg, saugt die entsprechende Zahl von Füllungen hindurch, läßt zuletzt etwas Wasser zum Ausspülen des Glasrohres in dieses treten, bringt den Inhalt des Blasebalges in eine Porzellanschale, filtriert nötigenfalls vom Ruß ab, oxydiert etwa vorhandene SO_2 durch Kaliumpermanganat, entfernt den Überschuß des letzteren durch eine Spur Ferrosulfat, neutralisiert mit reinem Natriumkarbonat, setzt ein wenig Kaliumchromat zu und titriert mit $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ Normal-Silbernitrat (S. 141, 407, 411). Jedes ccm $^1/_{10}$ Normal-Silbernitrat = 0,003646 g HCl.

Nach dem 35. Bericht der englischen Alkali-Inspektoren (für 1898) S. 11 ff. wird seit einigen Jahren in dem Kautschuk-Aspirator eine Mischung von Wasser mit chlorfreiem Wasserstoffsuperoxyd verwendet, um die SO_2 sofort zu oxydieren; dann wird zuerst die Gesamtsäure mit Natriumkarbonatlösung titriert und darauf das Chlorid wie oben mit Silber-

lösung und Kaliumchromat bestimmt. Da sich hierbei gewisse Übelstände durch Mißfärbungen zeigten, infolge von unvollständiger Oxydation von organischen Substanzen durch das Wasserstoffsuperoxyd, von dessen unter Umständen auf das Chromat wirkenden reduzierenden Eigenschaften und von der Schwierigkeit, es chlorfrei zu erhalten, so wird jetzt wie folgt verfahren. Man titriert die Gesamtsäure wie bisher mit Natriumkarbonatlösung und Methylorange (bei durch Ruß sehr dunklen Lösungen nach Zusatz einiger Tropfen von Kaliumpermanganat); dann setzt man 0,5 g Calcium- oder Magnesiumkarbonat, darauf 5 bis 10 Tropfen einer 5 proz. Ferrosulfatlösung, rührt eine Minute um, dekantiert oder filtriert und titriert dann mit Silbernitrat und Kaliumchromat wie gewöhnlich. Das entstehende Ferrokarbonat reißt suspendierte organische Stoffe nieder, und in der so neutralisierten Lösung wirkt das H_2O_2 nicht reduzierend auf Chromate. In Kupferwerken wird hierbei auch alles Arsen und Kupfer mit ausgefällt.

Übrigens muß man bei Verwendung des Kaliumpermanganats zur Oxydation von organischer Substanz vorsichtig sein, da das entstehende Mangansulfat das Chromat reduzieren kann und dann grüne Färbungen entstehen. Dies tritt nicht ein, wenn man, wie oben, absolut neutrale Lösungen herstellt.

Wenn irgend welche Schwierigkeiten der von den Inspektoren erwähnten Art eintreten, wird man am besten mit Salpetersäure oxydieren und das Chlorid nach Volhard (S. 142) titrieren.

Selbstverständlich kann man auch eine kontinuierliche Absaugung vermittelst eines großen Aspirators einrichten, wie bei den Schwefelsäure-Austrittsgasen beschrieben (S. 336). Sehr viel kommt auf die Wahl eines richtigen Gefäßes zur Absorption der Dämpfe an, worüber man S. 302 vergleiche. Hier wird namentlich die von den englischen Alkaliinspektoren neu konstruierte Absorptionsflasche (Fig. 106) am Platze sein.

Prüfung der Gase beim Hargreaves-Verfahren.

Bei diesem Verfahren (Lunge, Sodaindustrie, 2. Aufl., II, 203) werden bekanntlich Schwefelkies- (oder Blende-) Röstgase durch heißes Kochsalz geleitet, das in eisernen Zylindern aufgehäuft ist, und dabei allmählich die SO_2 gegen H Cl vertauscht, während das NaCl in Na_2SO_4 übergeht. Der Fortschritt des Verfahrens wird verfolgt, indem man an den Übergangsstellen zwischen den einzelnen Zylindern Gasproben absaugt und diese in folgender Weise untersucht:

a) Gesamtacidität, am besten nach dem Verfahren von Lunge (S. 302).

b) Gehalt an Schwefeldioxyd, nach Reich (S. 298).

c) Gehalt an HCl, zu bestimmen in der für a) genommenen Probe durch Titrieren mit Silbernitrat nach Mohr (S. 141) oder Volhard (S. 142).

Die Probe a zeigt durch Abzug von b und c, wieviel SO_3 in den Gasen vorhanden war.

Für laufenden Betrieb kann man auch entweder a oder b fortlassen und sich mit einer dieser Proben neben c begnügen.

Eigenschaften der Salzsäure.

Die Stärke der Säure wird meist nur mit dem Aräometer ermittelt. Der Gebrauch des Twaddellschen Aräometers hat bei Prüfung von Salzsäure den praktischen Vorteil, daß die Grade Twaddell bei den Säuren gewöhnlicher Konzentration ziemlich mit dem Prozentgehalt an HCl zusammenfallen. Die unten folgende Tabelle von Lunge und Marchlewski (Zsch. angew. Ch. 1891, 135) gibt für die gefundenen spezifischen Gewichte (reiner Salzsäure!) die entsprechenden Grade Baumé und Twaddell (2 Grade Twaddell = 1 Densimetergrad von Fleischer), die Prozente an HCl, an 18, 19, 20, 21 und 22 gräd. Säure, sowie die im Liter Säure enthaltenen Gewichte HCl und der eben genannten Säuren (von 18—22° B.) an.

Mittels folgender kleiner Tabelle kann man bei Beobachtungen zwischen 13 und 17° (jedenfalls auch noch etwas über und unter diesen Grenzen) die gefundenen Volumgewichte auf 15° zurückführen, indem die in dieser Tabelle angeführten Größen bei Beobachtungen unterhalb 15° für je 1° abgezogen, bei Beobachtungen oberhalb 15° zugezählt werden.

Spez. Gew.	1,000—1,040 :	± 0,0002
- -	1,041—1,085 :	0,0003
- -	1,086—1,120 :	0,0004
- -	1,121—1,155 :	0,0005
- -	1,156—1,200 :	0,0006

M. Liebig (Post, Chem. techn. Anal. 2. Aufl. I, 768) bringt für jeden Grad über oder unter 15° bei Ermittelung der Stärke der Salzsäure mittels Baumé-Spindeln folgende Korrektion an:

für Salzsäure von	0—4° Bé.	± 0,07° Bé.	
- -	4—18 -	0,06	-
- -	18—20 -	0,05	-

Kremers (Pogg. Ann. **108**, 115) hat eine Tabelle über Veränderung des Volumgewichtes der Salzsäure durch Temperaturänderungen von 0°—100° (Normaltemperatur 19,5°) mitgeteilt. Die neueste Tabelle ist von P. Fuchs (Zsch. angew. Ch. 1898, 753).

Volumgewichte von Salzsäuren verschiedener Konzentration

nach Lunge und Marchlewski.

Volum-Gew. bei $\frac{15°}{4°}$ (luftl. Raum.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure						1 Liter enthält Kilogramm					
			Proz. HCl	Proz. 18gräd. Säure	Proz. 19gräd. Säure	Proz. 20gräd. Säure	Proz. 21gräd. Säure	Proz. 22gräd. Säure	HCl	Säure von 18° B.	Säure von 19° B.	Säure von 20° B.	Säure von 21° B.	Säure von 22° B.
1·000	0·0	0·0	0·16	0·57	0·53	0·49	0·47	0·45	0·0016	0·0057	0·0053	0·0049	0·0047	0·0045
1·005	0·7	1	1·15	4·08	3·84	3·58	3·42	3·25	0·012	0·041	0·039	0·036	0·034	0·033
1·010	1·4	2	2·14	7·60	7·14	6·66	6·36	6·04	0·022	0·077	0·072	0·076	0·064	0·061
1·015	2·1	3	3·12	11·08	10·41	9·71	9·27	8·81	0·032	0·113	0·106	0·099	0·094	0·089
1·020	2·7	4	4·13	14·67	13·79	12·86	12·27	11·67	0·042	0·150	0·141	0·131	0·125	0·119
1·025	3·4	5	5·15	18·30	17·19	16·04	15·30	14·55	0·053	0·188	0·176	0·164	0·157	0·149
1·030	4·1	6	6·15	21·85	20·53	19·16	18·27	17·38	0·064	0·225	0·212	0·197	0·188	0·179
1·035	4·7	7	7·15	25·40	23·87	22·27	21·25	20·20	0·074	0·263	0·247	0·231	0·220	0·209
1·040	5·4	8	8·16	28·99	27·24	25·42	24·25	23·06	0·085	0·302	0·283	0·264	0·252	0·240
1·045	6·0	9	9·16	32·55	30·58	28·53	27·22	25·88	0·096	0·340	0·320	0·298	0·284	0·270
1·050	6·7	10	10·17	36·14	33·95	31·68	30 22	28·74	0·107	0·380	0·357	0·333	0·317	0·302
1·055	7·4	11	11·18	39·73	37·33	34·82	33·22	31·59	0·118	0·419	0·394	0·367	0·351	0·333
1·060	8·0	12	12·19	43·32	40·70	37·97	36·23	34·44	0·129	0·459	0·431	0·403	0·384	0·365
1·065	8·7	13	13·19	46·87	44·04	41·09	39·20	37·27	0·141	0·499	0·469	0·438	0·418	0·397
1·070	9·4	14	14·17	50·35	47·31	44·14	42·11	40·04	0·152	0 539	0·506	0·472	0·451	0·428
1·075	10·0	15	15·16	53·87	50·62	47·22	45·05	42·84	0·163	0·579	0·544	0·508	0·484	0·460
1·080	10·6	16	16·15	57·39	53·92	50·31	47·99	45·63	0·174	0·620	0·582	0·543	0·518	0·493
1·085	11·2	17	17·13	60·87	57·19	53·36	50·90	48·40	0·186	0·660	0·621	0·579	0·552	0·523
1·090	11·9	18	18·11	64·35	60·47	56·41	53·82	51·17	0·197	0·701	0·659	0·615	0·587	0·558
1·095	12·4	19	19·06	67·73	63·64	59·37	56·64	53·86	0·209	0·742	0·697	0·650	0·620	0·590
1·100	13·0	20	20·01	71·11	66·81	62·33	59·46	56·54	0·220	0·782	0·735	0·686	0·654	0·622
1·105	13·6	21	20·97	74·52	70·01	65·32	62·32	59·26	0·232	0·823	0·774	0·722	0·689	0·655
1·110	14·2	22	21·92	77·89	73·19	68·28	65·14	61·94	0·243	0·865	0·812	0·758	0·723	0·687
1·115	14·9	23	22·86	81·23	76·32	71·21	67·93	64·60	0·255	0·906	0·851	0·794	0·757	0·719
1·120	15·4	24	23·82	84·64	79·53	74·20	70·79	67·31	0·267	0·948	0·891	0·831	0·793	0·754
1·125	16·0	25	24·78	88·06	82·74	77·19	73·74	70·02	0·278	0·991	0·931	0·868	0·828	0·788
1·130	16·5	26	25·75	91·50	85·97	80·21	76·52	72·76	0·291	1·034	0·972	0·906	0·865	0·822
1·135	17·1	27	26·70	94·88	89·15	83·18	79·34	75·45	0·303	1·077	1·011	0·944	0·901	0·856
1·140	17·7	28	27·66	98·29	92·35	86·17	82·20	78·16	0·315	1·121	1·053	0·982	0·937	0·891
1·1425	18·0		28·14	100·00	93·95	87·66	83·62	79·51	0·322	1·143	1·073	1·002	0·955	0·908
1·145	18·3	29	28·61	101·67	95·52	89·13	85·02	80·84	0·328	1·164	1·094	1·021	0·973	0·926
1·150	18·8	30	29·57	105·08	98·73	92 11	87·87	83·55	0·340	1·208	1·135	1 059	1·011	0·961
1·152	19·0		29·95	106·43	100·00	93·30	89·01	84·63	0·345	1·226	1·152	1·075	1·025	0·975
1·155	19·4	31	30·55	108·58	102·00	95·17	90·79	86·32	0·353	1·254	1·178	1·099	1·049	0·997
1·160	19·8	32	31·52	112·01	105·24	98·19	93·67	89·07	0·366	1·299	1·221	1·139	1 087	1·033
1·163	20·0		32·10	114·07	107·17	100·00	95·39	90·70	0·373	1·326	1·246	1·163	1·109	1·054
1·165	20·3	33	32·49	115·46	108·48	101·21	96·55	91·81	0·379	1·345	1·264	1·179	1·125	1·070
1·170	20·9	34	33·46	118·91	111·71	104·24	99·43	94·55	0·392	1·391	1·307	1·220	1·163	1·106
1·171	21·0		33·65	119·58	112·35	104·82	100·00	95·09	0·394	1·400	1·316	1·227	1·171	1·113
1·175	21·4	35	34·42	122·32	114·92	107·22	102 28	97·26	0·404	1·437	1·350	1·260	1·202	1·143
1·180	22·0	36	35·39	125·76	118·16	110·24	105·17	100·00	0·418	1·484	1·394	1·301	1·241	1·180
1·185	22·5	37	36·31	129·03	121·23	113·11	107·90	102·60	0·430	1·529	1·437	1·340	1·279	1·216
1·190	23·0	38	37·23	132·30	124·30	115·98	110·63	105·20	0·443	1·574	1·479	1·380	1·317	1·252
1·195	23·5	39	38·16	135·61	127·41	118·87	113·40	107·83	0·456	1·621	1·523	1·421	1·355	1·289
1·200	24·0	40	39·11	138·98	130·58	121·84	116·22	110·51	0·469	1·667	1·567	1·462	1·395	1·326

Nachweis der einzelnen Verunreinigungen

(wobei die Krauchschen Prüfungen, welche sich ausschließlich auf Acid. hydrochloric. purum conc. beziehen, mit einem * kenntlich gemacht sind.)

a) Rückstand*. 10 g hinterlassen beim Verdunsten einen höchst minimalen und kaum wägbaren Rückstand.

Nach Krauch bietet die Herstellung einer absolut chemisch reinen Salzsäure große Schwierigkeiten; er fand beim Verdunsten von 50 g in der Porzellanschale stets ca. 1 mg Rückstand (wahrscheinlich Kalk aus dem Porzellangefäße und Schwefelsäure).

b) Schwefelsäure*. *α*) 5 g werden mit 50 ccm Wasser verdünnt und Chlorbaryum zugegeben; nach 12 Stunden zeigt sich keine Schwefelsäurereaktion.

β) 500 g werden langsam auf dem Wasserbade auf ca. 1 ccm verdunstet und im Rückstand etwaige Schwefelsäure (unter Anwendung eines aschenfreien Filters) bestimmt. Es darf dabei nicht mehr als 12 mg $BaSO_4$, entsprechend 1 mg H_2SO_4 pro 100 g Salzsäure, gefunden werden.

Krauch bemerkt hierzu, daß er bei Untersuchung verschiedener Proben Acid. hydrochloric. puriss. des Handels fast kein einziges Muster nach letzterer genauer quantitativer Bestimmung vollsändig schwefelsäurefrei gefunden habe. Viele Muster zeigten sogar bei der gewöhnlichen (ersten) Probe durch Verdünnen mit Wasser, also ohne vorheriges Verjagen der Säure, schon Schwefelsäurereaktion, was jedenfalls zu beanstanden ist.

Zur quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure hat man, wenn man das längere Zeit dauernde Abdampfen bei technischen Analysen der Rohsäure vermeiden will, mit reiner Soda (nicht Ammoniak) beinahe zu neutralisieren und dann mit Chlorbaryum zu fällen. Jeder Gewichtsteil $BaSO_4$ entspricht 0,3429 SO_3.

Für schnelle, ungefähre, zur Betriebskontrolle geeignete Bestimmung der Schwefelsäure in Salzsäure habe ich schon früher eine Abschätzung der durch Chlorbaryum hervorgebrachten Trübung vorgeschlagen. Rürup (Chem.-Ztg. 1894, 225) führt dies in etwas anderer Form folgendermaßen aus. Man benutzt unten geschlossene Glasröhren von 6 mm Weite, die sich oben auf 15 mm erweitern und mit Gummistopfen geschlossen sind. Der zylindrische, 6 mm weite Teil ist 250 mm lang und wird in folgender Weise mit Teilung versehen. Man bereitet durch Mischung Säuren von verschiedenen Schwefelsäuregehalten, 0,4, 0,6 etc. bis 3,0 Proz. SO_3, 10 ccm von jeder, erhitzt jedes Muster zum Sieden, gießt sie in die Röhrchen ein, neutralisiert beinahe mit konzentriertem Ammoniak, fällt mit heißer Chlorbaryumlösung und läßt absitzen. An der Stelle des Glases, bis zu der der Niederschlag reicht, macht man eine Marke, die

zugleich die Prozente SO_3 angibt. Hat man einmal die Röhrchen so graduiert, so benutzt man sie später genau wie bei der Graduierung, indem man mit 10 ccm der zu prüfenden Salzsäure anfängt, mit NH_3 fast neutralisiert, zum Kochen erhitzt, in eines der Röhrchen gießt, 5 ccm gesättigte $BaCl_2$-Lösung zugibt, den Gummistopfen aufsetzt, gut schüttelt und nach 5 Minuten das Volum des Niederschlages abliest. Dieses Verfahren soll bis auf 0,05 Proz. genau sein.

c) Arsen. Bei der Wichtigkeit, welche der Nachweis von Arsen in der Salzsäure nicht allein für gerichtlich-chemische Untersuchungen, sondern auch für die verschiedensten analytischen und technischen Anwendungen bietet, besprechen wir die hierher gehörigen Methoden etwas ausführlicher, wobei auch auf die Ermittelung des Arsens in Schwefelsäuren, S. 367 ff., verwiesen werden muß.

α) Nach Krauch ist eine Salzsäure, welche die nachfolgende Probe aushält, für die meisten analytischen Zwecke genügend rein.

10 g werden mit 10 ccm Wasser verdünnt und vorsichtig mit 5 ccm frischem Schwefelwasserstoffwasser im Reagensglase überschichtet; nach einstündigem Stehen, sowohl in der Kälte als in der Wärme (Arsensäure) entsteht zwischen beiden Flüssigkeitsschichten keine Färbung und kein gelber Ring. Empfindlichkeit = 0,000005 g Arsen in 1 g Salzsäure, also $^1/_{20}$ mg in der Probe.

β) Nach der Pharm. germ. III. wird 1 ccm Salzsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung (5 Tl. krystallisiertes Zinnchlorür werden mit 1 Tl. Salzsäure zu einem Brei angerührt, worauf letzterer vollständig mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und filtriert wird) versetzt. Es darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten.

γ) Die Hagersche Kramatomethode (Pharm. Centr. 1884, 265) ist bei großer Empfindlichkeit rasch und einfach auszuführen. Man verdünnt einige Kubikzentimeter der Salzsäure mit dem zweifachen Volumen Wasser und versetzt mit wenig oxalsaurem Ammoniak. Ein Tropfen der Flüssigkeit wird auf einem (vorher mit nassem Sand blank geriebenen und dann getrockneten) Messingblech eingetrocknet und hierauf nur soweit erhitzt, daß kein Ammoniaksalz zur Verdampfung gelangt. Ein grauer oder bei mehr Arsen roter bis schwarzer Fleck zeigt die Gegenwart des ersteren an.

δ) Ein scharfer Arsennachweis in der Salzsäure wurde von Schlickum (Chem Ind. 1886, 92) angegeben. Bringt man ein winziges Kryställchen (0,01—0,02 g) Natriumsulfit in eine Lösung von 0,3—0,4 g Zinnchlorür und 3—4 g Salzsäure, so entwickelt sich neben SO_2 auch SH_2 (infolge der Reduktion der SO_2 durch Zinnchlorür). Überschichtet man diese Lösung vorsichtig mit arsenhaltiger Salzsäure, so entsteht — selbst bei $^1/_{20}$ mg arseniger Säure — sofort auf der Grenzlinie beider

Schichten ein gelber Ring von As_2S_3, der sich allmählich nach oben verstärkt und bei $^1/_2$ mg arseniger Säure in wenig Minuten die ganze Säureschicht gelb färbt. (Bei Gegenwart von Arsensäure verläuft die Reaktion langsamer.) Bedingungen für das Gelingen dieser Probe sind: ein Minimum angewendeten Natriumsulfites und starke Salzsäure, worin Schwefelantimon nicht zur Ausscheidung gelangt.

Man erkennt nach dieser Probe noch $^1/_{30}$ mg arseniger Säure.

Die beiden nachfolgenden Prüfungsvorschriften eignen sich besonders zur Feststellung der absoluten Abwesenheit von Arsen in für gerichtlich-chemische Untersuchungen verwendeter Salzsäure.

ε) Die Methode von Otto (Ausmittelung der Gifte, 1884, S. 146). Mehrere Liter Acid. hypochloric. puriss. des Handels werden nach Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat und eventuell von soviel Wasser, daß das spez. Gewicht höchstens 1,104 beträgt, in echten Porzellanschalen im Wasserbade eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung in dem Marshschen Apparat geprüft.

ζ) Die Gutzeitsche Probe (S. 377) ist zwar außerordentlich scharf, indem man mittels derselben noch $^1/_{1000}$ mg As_2O_3 erkennen kann, allein sie erfordert peinlichstes Einhalten einer ganzen Reihe von Vorsichtsmaßregeln. Es soll insbesondere die Wasserstoffentwickelung nur schwach sein. Die Salzsäure muß frei von schwefliger Säure sein, event. von dieser vorher befreit werden durch Brom; das Zink endlich muß absolut chemisch rein sein, da Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Antimonwasserstoff das Silbernitratpapier ähnlich dem Arsenwasserstoff verändern.

Zur quantitativen Bestimmung des Arsens in der Rohsalzsäure kann man entweder 20 g der Säure mit schwefliger Säure reduzieren, nach dem Austreiben der schwefligen Säure mit Natriumkarbonat neutralisieren, mit Natriummonokarbonat versetzen und mit Jod titrieren, oder man kann das mit Schwefelwasserstoff ausgefällte Schwefelarsen nach Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff trocknen und wägen. Beide Methoden sind nicht einwurfsfrei; bei der letzteren ist man niemals sicher, wirklich reines As_2S_3 zu haben, weshalb M. Kretzschmar (Chem.-Ztg. 1891, 269) folgende Methode anwendet:

Man neutralisiert die stark verdünnte Lösung annähernd mit kohlensaurem Natron, versetzt mit etwas Ammoniak, gibt gelbes Schwefelammonium hinzu, übersättigt mit chemisch reiner Salzsäure und leitet unter Erwärmen im Wasserbade zwei Stunden lang einen starken Strom von Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit, nach welcher Zeit die Fällung, welche sonst 15—24 Stunden dauert, beendet ist. Das Schwefelarsen wird ausgewaschen, mit Kalilauge und Chlor oder vorteilhafter mit Kalilauge und Brom in Lösung gebracht, aus schwachsaurer Lösung

mit Ammoniak und Magnesiamixtur gefällt und als Magnesiumpyroarseniat bestimmt. Auch diese letztere Form der Bestimmung kann Anlaß zur Ungenauigkeit der Resultate geben, da bei zu starkem Glühen die Gefahr des Entweichens von Arsen nicht ausgeschlossen ist, bei zu schwachem leicht ein Teil der Substanz sich der Umwandlung in Pyroarseniat entzieht.

Buchners Angaben über abnorm hohen Gehalt der rohen Säuren an Arsen werden von einem ungenannten Industriellen in Chem.-Ztg. 1891, 43 als durchaus unzutreffend, wenigstens für gut geleitete Fabriken, bezeichnet. Er teilt aus seinem Laboratoriumsjournale für Salzsäure folgende beliebig herausgegriffene Zahlen mit. In 100 kg Rohsalzsäure sind enthalten: 2,4, 3,1, 10,4, 0,7, 4,7, 5,7, 9,7 g Arsen.

d) Eisen*. 5 g, auf 25 ccm verdünnt, zeigen nach Zusatz von einigen Tropfen Kaliumrhodanürlösung keine rötliche Färbung.

Venable (Zsch. anal. Ch. 1889, 699) empfiehlt zur Prüfung auf Spuren von Eisen in starken Säuren die blaue Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man salpetersaures Kobaltoxydul mit starker Salzsäure versetzt. Spuren von Eisenoxydsalzen verändern die blaue Farbe dieser Flüssigkeit in grün, während Eisenoxydulsalze ohne Einfluß sind.

Zur quantitativen Bestimmung des Eisens reduziert man mit Zink, verdünnt mit einer großen Menge geprüften destillierten Wassers, versetzt mit etwas eisenfreier 20 proz. Mangansulfatlösung und titriert mit einer $^1/_{30}$ N.-Chamäleonlösung (1,582 g im Liter), wovon 1 ccm = 0,002794 g Fe. Gleichzeitig ermittelt man in einem zweiten Versuche die zur bleibenden schwachen Rosafärbung einer dem titrierten Flüssigkeitsvolumen genau gleichen Menge geprüften destillierten Wassers nötige Anzahl ccm der Chamäleonlösung. Spuren von Eisen bestimmt man kolorimetrisch, wie S. 385 beschrieben.

e) Schweflige Säure. Krauch setzt zu einer durch Jodstärke schwach gebläuten Flüssigkeit einige ccm der vorher verdünnten Salzsäure, wobei keine Entfärbung eintreten darf. Bei Abwesenheit von Chlor und Eisenchlorid kann man schweflige Säure auch durch Schwefelwasserstoff (weiße Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel), oder durch Zinnchlorür (gelber Niederschlag von Zinnsulfür) nachweisen. Wenn sie quantitativ bestimmt werden soll, so oxydiert man durch Chamäleon- oder Jodlösung. Noch sicherer bestimmt man nach der Oxydation durch diese Mittel (oder durch Wasserstoffsuperoxyd) die Gesamtschwefelsäure und zieht davon die nach b) gefundene ursprüngliche Schwefelsäure ab.

f) Gleichzeitige Prüfung auf schweflige Säure und arsenige Säure. Wird zugesetzte Jodlösung entfärbt, so ist eine der beiden Säuren vorhanden.

Man setzt alsdann nach Hilger (Jahresb. f. chem. Techn. 1875, 445) noch mehr Jodlösung bis zu einem Überschuß zu, gießt die Säure in ein Probierrohr, fügt einige Stückchen Zink zu und verschließt das Rohr lose mit einem Kork, in welchem ein Stückchen Silbernitratpapier eingeklemmt ist; war Arsen vorhanden, so schwärzt sich das Papier infolge der Bildung von Arsenwasserstoff. Trat keine Schwärzung ein, so prüft man die ursprüngliche Säure noch einmal auf schweflige Säure, indem man erst die Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausfällt und dann Jodlösung zu der filtrierten Flüssigkeit bis zur Färbung zusetzt. Bei Gegenwart von schwefliger Säure in der ursprünglichen Salzsäure entsteht hierbei eine neue Fällung von schwefelsaurem Baryt..

g) Chlor*. 5 ccm sehr verdünnter frischer Stärkelösung werden mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung und alsdann mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 1 ccm der vorher mit Wasser verdünnten Salzsäure versetzt: es soll keine blaue Färbung eintreten. Ein etwaiger Gehalt des Jodkaliums an Jodat würde sich hierbei durch Blaufärbung vor Zusatz der verdünnten Salzsäure verraten. Eine andere Probe ist folgende. Man schüttelt die Säure in einer verschlossenen Flasche, nach Verdrängung der Luft aus dem darüber stehenden Raum durch Kohlensäure, mit einem Span völlig blanken Kupfers. Bei Gegenwart von Chlor wird Kupfer aufgenommen und kann durch Ferrocyankalium etc. nachgewiesen werden. Für gewöhnlich genügt schon Erwärmen der Salzsäure und Einhalten eines Streifens von Jodkalium-Stärkepapier in die Dämpfe; eine sofortige Bläuung zeigt freies Chlor an.

h) Selen gibt bei der Probe von Reinsch auf Kupferblech dieselbe Farbe wie Arsen; erhitzt man jedoch das Blech in einer trockenen Probierröhre, so bekommt man in Gegenwart von Selen ein Sublimat, das sich in Schwefelsäure mit braungrüner Farbe löst (Drinkwater, Jahresb. f. chem. Techn. 1884, 348).

Nach Reidemeister (zitiert in Lunges Handb. d. Sodaindustrie, II, 86) findet man rotbraune Absätze von Selen aus der Ofensäure, aber nie aus der Pfannensäure.

i) Bestimmung des Chlorwasserstoffs. 10 ccm der Säure, deren spezifisches Gewicht bekannt sein muß, werden mit einer genauen Pipette abgemessen, mit destilliertem Wasser auf 200 ccm verdünnt und davon wieder 10 ccm abgemessen; oder aber statt dessen etwa 1 g in der Kugelhahnpipette, Fig. 116 S. 394 abgewogen, in Wasser einlaufen gelassen und vollständig zum Titrieren verwendet. Man versetzt die Probe mit chlorfreier Soda, bis die Reaktion neutral oder schwach alkalisch geworden ist. Man wird diesen Punkt schnell und ohne wesentlichen Verlust durch Tüpfeln treffen können, wenn man nach dem spezifischen Gewicht der Säure deren Gehalt aus der Tabelle S. 419

ermittelt und die entsprechende Menge Sodalösung aus einer Bürette zusetzt. Dann versetzt man mit ein wenig Lösung von neutralem chromsaurem Kali und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung bis zur deutlichen, aber schwachen, auch nach dem Umschütteln verbleibenden Rosafärbung (S. 141). Von der verbrauchten Lösung zieht man für den zur Erzielung der Färbung erforderlichen Überschuß 0,2 ccm ab. Der Rest, multipliziert mit 72,92 und dividiert durch das spezifische Gewicht der Salzsäure, gibt deren Prozentgehalt an H Cl.

Oder aber man titriert nach der Volhardschen Methode, S. 142.

Bei Anwesenheit von Metallchloriden, welche jedoch nur ausnahmsweise in merklicher Menge vorkommen, würde obiges unrichtige Resultate geben. Man bestimmt dann die Gesamtsäure, wie S. 380 für Schwefelsäure beschrieben, bestimmt die Schwefelsäure nach S. 420 und zieht sie von der Gesamtsäure ab. Man kann dieses Verfahren natürlich von vornherein auch bei Abwesenheit metallischer Chloride einschlagen.

Fabrikation der Soda.

Von

Prof. Dr. G. Lunge, Zürich.

1. Sodafabrikation nach Leblanc.

A. Rohstoffe.

1. Sulfat. Die analytische Prüfung desselben ist bereits S. 410ff. beschrieben. Nicht minder wichtig ist die Begutachtung des Sulfats nach äußerem Aussehen und Verhalten. In meinem Handb. d. Sodaind., 2. Aufl. II, 412 sind für das zur Sodaschmelze bestimmte Sulfat folgende Regeln aufgestellt. Das Sulfat muß so porös und feinpulverig oder doch „schwammig" als möglich sein, oder die vorhandenen Knollen müssen sich doch ganz leicht mit der Schaufel zerschlagen lassen und dann in feines Pulver zerfallen. Harte Knollen enthalten fast immer einen Kern von rohem Kochsalz, den man übrigens auch an der Farbe und Textur erkennt; beim Zerschlagen sticht seine grobkrystallinische Textur und graue Farbe sehr gegen das feinkörnige, gelblich oder rein weiße Sulfat ab. Da kochsalzhaltiges Sulfat leichter schmilzt als reines, so sind auch ganz geschmolzene, im Innern weiße Stücke (Sauen) verdächtig. Hartes, klumpiges oder gar geschmolzenes Sulfat gibt keine gute Soda, selbst wenn es 97 Proz. stark ist. Selbst hinreichend reines Sulfat wird verschlechtert, wenn es so stark geröstet ist, daß das stets in ihm enthaltene Eisensulfat in rotes Eisenoxyd übergegangen ist. Solches „fuchsiges" Sulfat macht nie gute Soda. Ein gutes Sulfat soll immer etwas sauer reagieren, aber nicht über $1^1/_2$ bis höchstens 2 Proz. Säure (als SO_3 berechnet) halten: dann wird es auch in der Regel nicht mehr als $^1/_2$ bis höchstens 1 Proz. Chlornatrium enthalten. Ganz frisches Sulfat, sowie es aus dem Kalzinierofen kommt, gibt nicht so gute Soda wie solches, das einige Zeit lang gelegen hat. Schon äußerlich bemerkt man einen Unterschied; während das frische Sulfat doch immer mehr oder weniger Knollen und sonstige Unregelmäßigkeiten zeigt, sieht dasjenige, welches in einem großen Haufen einige Zeit gelegen hat, ganz

feinkörnig und gleichmäßig aus. Wahrscheinlich geht bei dem in Haufen zusammenliegenden Sulfat noch eine nachträgliche Aufschließung des unzersetzten Kochsalzes mit der überschüssigen Schwefelsäure vor sich.

2. Das Calciumkarbonat wird in Form von Kalkstein, Kreide, oder trockenem Calciumkarbonat-Schlamm, der vom Chance-Prozeß (siehe unter „Sodarückstand") oder von der Fabrikation der kaustischen Soda nach dem Kalkverfahren herrührt, angewendet.

Schädliche Bestandteile des Kalksteines für den Sodaschmelzprozeß sind in erster Linie Magnesia (dolomitische Kalksteine sind also unbrauchbar), dann Ton, Sand und Eisen. Letztere drei Bestandteile gehen in Wasser unlösliche Doppelsilikate mit der Soda ein und führen deshalb zu Sodaverlusten. Ganz unschädlich sind organische Substanzen bituminöser Art, durch welche viele Kalksteine blau bis selbst schwarz gefärbt werden.

Die analytische Untersuchung erstreckt sich in der Regel nur auf Feuchtigkeit, Unlösliches (in Salzsäure), Kalk und nötigenfalls Magnesia und wird ganz, wie im nächsten Abschnitte (Chlorkalkfabrikation) beschrieben, angestellt.

3. Reduktionskohle. Meist verwendet man Steinkohle, seltener Braunkohle, Holzkohle, Koks u. dgl. Bei der Probenziehung sind die S. 10 u. 244 ff. gegebenen Regeln streng zu beobachten. Man macht folgende Bestimmungen.

a) Feuchtigkeit. Damit nicht schon während der Zerkleinerung Wasser entweicht, wird das Muster so schnell wie möglich und nur auf Bohnengröße zerkleinert und dann 100—200 g zwei Stunden lang auf nicht über 110° erhitzt, bei ganz mäßigem Luftwechsel, weil sonst zu viel flüchtige „bituminöse" Bestandteile entweichen, andererseits aber auch durch Oxydation Gewichtszunahme eintreten kann. Man benutzt zweckmäßig ein Luftbad, dessen obere Öffnung (Schornstein) nur wenig geöffnet ist, oder ein Toluoldampfbad. Noch weit sicherer ist Erhitzen im trockenen Kohlensäurestrome.

b) Koksrückstand, d. i. die nicht vergasbaren Bestandteile (nach Richters). Man erhitzt 1 g der feingepulverten Kohle schnell in einem mindestens 30 mm hohen Platintiegel bei fest aufgelegtem Deckel über der nicht unter 18 cm hohen Flamme eines einfachen Bunsenschen Brenners so lange, bis keine bemerkbaren Mengen brennbarer Gase zwischen Tiegelrand und Deckel mehr entweichen (was nur einige Minuten dauern soll), läßt erkalten und wägt. Der Platintiegel muß auf einem dünnen Drahtdreieck ruhen und sein Boden höchstens 3 cm von der Brennermündung der Lampe entfernt sein. (Bei kleinerer Flamme, dickerem Drahtdreieck etc. fällt die Koksausbeute zu hoch aus.) Um vergleichbare Resultate zu erhalten, muß man sie auf aschenfreie

Kohle oder Koks beziehen. Gute Flammofenkohle soll 60—70 Proz. Koksausbeute ergeben.

c) Asche. Bei Braunkohle und Torf is ihre Bestimmung sehr einfach. Koks erfordert sehr hohe Temperatur; am schwersten ist die Veraschung bei backender Steinkohle, welche man sehr fein pulvern und ganz langsam erwärmen muß, damit die flüchtigen Bestandteile entweichen, ohne daß das Pulver zu Koks zusammenbäckt.

Wenn nur hin und wieder eine Aschenbestimmung zu machen ist, so erhitzt man 1—3 g der feinst gepulverten Kohle in einem Platintiegel, der in ein Loch einer etwas schief gestellten Platte von Asbestpappe paßt (Fig. 118). Hierdurch wird die zur Oxydation dienende Luft von den Flammengasen getrennt gehalten und die Verbrennung beschleunigt. In 2 Stunden ist die Veraschung beendigt, die sonst selbst nach 8 bis 10 Stunden oft unvollständig bleibt. Anwendung eines Gebläses ist nicht anzuraten, weil dabei leicht etwas Asche mechanisch mit fortgerissen wird.

Fig. 118.

Wenn öftere Proben zu machen sind, ist es vorzuziehen, die Einäscherung entweder in einer Platin- oder selbst Porzellanschale mittels einer Muffel, oder noch schneller in einem Platinschiffchen vorzunehmen, das in einer Porzellanröhre im Sauerstoffstrom erhitzt wird. Im letzteren Falle wendet man die Kohle oder Koks in Stückchen an, da bei feinem Pulver die untersten Teile desselben mit dem Sauerstoff zu wenig in Berührung kommen.

Bei neuen Kohlensorten ist nicht nur der Gesamtgehalt an Asche festzustellen, sondern in dieser auch Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd nach den Regeln der Silikatanalyse zu bestimmen.

d) Schwefel (nach Eschka). 0,5—1 g der feingepulverten Kohle werden mit der $1^1/_2$ fachen Menge eines innigen Gemisches von 2 Tl. gut gebrannter Magnesia und 1 Tl. wasserfreier Soda im Platintiegel mittels eines Glasstabes gemengt und der unbedeckte Tiegel in schiefer Lage so erhitzt, daß nur die untere Hälfte ins Glühen kommt (am besten in der ausgeschnittenen Asbestpappe, wie oben). Die durch öfteres Umrühren mit einem Platindraht zu unterstützende Verbrennung wird kaum länger als eine Stunde dauern, wobei die graue Farbe des Gemenges in gelblich, rötlich oder bräunlich übergeht. Man übergießt die Masse mit heißem Wasser, setzt so lange Bromwasser zu, bis die Flüssigkeit schwach gelblich erscheint, kocht, dekantiert durch ein Filter und wäscht mit heißem Wasser aus. Der wässerige Auszug wird mit Salzsäure angesäuert, gekocht, bis alles Brom entfernt und die Flüssig-

keit farblos geworden ist, und mit Chlorbaryum nach S. 275 gefällt. — Wenn die Magnesia oder Soda nicht schwefelsäurefrei sind, muß man den Schwefelsäuregehalt der Mischung bestimmen und in Rechnung ziehen. Wenn das Leuchtgas stark schwefelhaltig ist, soll man besser eine Weingeistlampe anwenden; nach meinen Erfahrungen genügt jedoch die Abhaltung der Verbrennungsprodukte durch die Asbestpappe, S. 428.

Hundeshagens Methode unterscheidet sich von Eschkas nur dadurch, daß er das Natriumkarbonat durch Kaliumkarbonat ersetzt. Die anderen bekannten Methoden sind entweder zu umständlich oder zu wenig zuverlässig (Vergleichung und Prüfung derselben von Heath, Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 630). Norvicki (St. u. E. 1903, 1141) führt die Methode von Eschka in einem Roseschen Tiegel aus und leitet mit Hilfe desselben während der Operation Sauerstoff durch die Masse. Über die Anwendung von Natriumsuperoxyd vgl. oben S. 249.

e) Stickstoff wird durch Glühen mit Natronkalk und Auffangen in titrierter Schwefelsäure nach den Regeln der organischen Elementaranalyse bestimmt; besser nach der S. 249 f. beschriebenen Methode von Kjeldahl. Im vorliegenden Falle ist diese Bestimmung viel wichtiger als für Feuerungskohle.

B. Betriebskontrolle.

1. Die Rohsodaschmelze.

Noch wichtiger als die chemische Analyse, die durch die Unmöglichkeit, eine wirkliche Durchschnittsprobe nehmen zu können, an Bedeutung einbüßt, deshalb aber natürlich in keiner Weise vernachlässigt werden darf, ist die Prüfung der Rohsodablöcke mit dem bloßen Auge.

Eine richtig geführte Schmelze[1]) gibt ein Brot, welches sich leicht von dem Wagen ablöst und an den der Luft noch glühend ausgesetzten Stellen, also an der ans dem Wagen hervorragenden Oberfläche, eine lederbraune oder gelbbraune, an den übrigen Oberflächen eine schwarzbraune Farbe zeigt. Beim Zerbrechen zeigt ein gutes Brot eine hell schiefergraue Farbe mit ganz poröser, fast bimssteinähnlicher Struktur; es soll so homogen als möglich sein und nur wenige Kohlenteilchen hier und dort zerstreut zeigen, aber keinesfalls schwarze Streifen (von Kohlen) oder weiße Streifen (von Kreide) aufweisen; diese zeugen von schlechtem Durchmischen der Schmelze. Viele zerstreute Kohlenstückchen zeigen einen Überschuß davon an, Kalksteine ebenso ihrerseits. Es ist schon nicht mehr so gut, wenn die Farbe auch noch so schwach in Rosa oder Violett hinüberspielt. Das Innere eines Brotes soll überhaupt

[1]) Vgl. Lunge, Handbuch der Sodaindustrie II, 474.

auch der Farbe nach gleichartig und nur ganz dicht am Rande etwas dunkler sein.

Schwarze Schmelzen sind nicht lange genug in Feuer gewesen oder nicht ordentlich durchgearbeitet. Rote (verbrannte) Schmelzen enthalten viel Schwefelnatrium, von dem die rote Farbe herrührt.

Die Rohsodaschmelze wird täglich auf ihren Gehalt an freiem Kalk[1]), Gesamtkalk, Schwefelnatrium, schwefelsaurem und kohlensaurem Natron untersucht. Außerdem bestimmt man mehr oder weniger häufig Ätznatron und Chlornatrium. Das als Na_2CO_3, Na_2S und NaOH vorhandene Natron wird auf Na_2SO_4 umgerechnet und zu dem als solchem vorhandenen Na_2SO_4 hinzuaddiert, wodurch man das „Gesamtnatron, ausgedrückt als Na_2SO_4", erhält und dem gefundenen Gesamtkalk gegenüberstellen kann, und wodurch man eine Kontrolle darüber erhält, daß die Mischungsverhältnisse beim Schmelzen die richtigen gewesen sind.

Zur Bestimmung dieser verschiedenen Bestandteile verfährt man wie folgt[2]). 50 g einer Durchschnittsprobe werden schnell, aber sehr gründlich in einem Mörser zerrieben (in den Fabriken kann man manchmal mechanische Vorrichtungen für solche Zwecke herstellen), in einen Halbliterkolben gebracht und mit lauwarmem, destilliertem Wasser, welches durch Auskochen von Kohlensäure befreit worden war, übergossen, wobei man — was wesentlich ist! — gleich anfangs schüttelt und das Schütteln noch während zweier Stunden öfters fortsetzt. Ohne baldiges und gründliches Schütteln bildet sich an dem Boden ein fester, später nicht mehr zu zerteilender Kuchen.

1. Freier Kalk. Nach zwei Stunden füllt man den Kolben bis zur Marke an und entnimmt nun zunächst nach gründlichem Durchschütteln Proben von je 5 ccm zur Bestimmung von freiem Kalk und Gesamtkalk. Für beide Bestimmungen bedient man sich am besten nicht einer Pipette mit langer, dünner Ablaufröhre, welche sich leicht durch den Sodaschlamm verstopft, sondern einer Pipette, deren Gefäß sofort in die Auslaufspitze übergeht (Fig. 119)[3]).

---

[1]) Diese Bestimmung ist wichtig, weil ohne die Gegenwart einer gewissen Menge freien Kalkes, welcher beim Lösen der Sodaschmelze letztere durch die treibende Kraft des Löschens auseinander treibt, der Auslaugungsprozeß sehr unvollständig vor sich geht.

[2]) Lunges Taschenbuch 3. Aufl. S. 203; Zsch. angew. Ch. 1890, 570; Sodaindustrie 2. Aufl. II, 478.

[3]) C. Desaga in Heidelberg liefert auch Pipetten von 5, 10, 20 und 50 ccm mit weiter Ausflußspitze, aber gewöhnlicher langer und dünner Ablaufröhre, welche namentlich für Analysen von Kalkmilch und ähnlichen kalk- oder schlammhaltigen Flüssigkeiten bestimmt sind.

Man spritzt den außen anhängenden Schlamm ab, entleert die Pipette in ein Becherglas, spült mit Wasser nach, setzt einen Überschuß von Chlorbaryumlösung und einen Tropfen Phenolphtaleinlösung zu und titriert nun mit $^1/_5$ Normal-Salzsäure, bis die Rötung eben verschwunden ist (vgl. S. 86). Jedes ccm der Säure = 0,005613 g Ca O. Die Einzelproben geben, wenn man immer gut durchschüttelt, durchaus übereinstimmende Resultate.

2. Gesamtkalk. Diese Bestimmung beruht darauf, daß man den in Chlorcalcium übergeführten Kalk in wieder neutral gemachter Lösung mit $^1/_5$ N.-Natriumkarbonat in Calciumkarbonat überführt und den Überschuß des Natriumkarbonats mit $^1/_5$ N.-Salzsäure zurücktitriert.

Man versetzt 5 ccm der durchgeschüttelten Flüssigkeit von No. 1 in einem Erlenmeyerschen Kölbchen mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure und erhitzt zum Kochen, bis alle Gase ausgetrieben sind. Nach Abkühlung setzt man einen Tropfen Methylorange zu und neutralisiert ganz genau mit Natriumkarbonatlösung, bis die rötliche Farbe eben verschwunden ist. Nun setzt man von der $^1/_5$ N.-Sodalösung 30bis 40 ccm zu und erhitzt nochmals zum Kochen. Jetzt ist aller Kalk als Calciumkarbonat gefällt, allerdings auch etwaiges Eisenoxyd, Tonerde und Magnesia, deren Menge aber so gering ist, daß sie für vorliegenden Zweck vernachlässigt werden kann. Man ermittelt nun das nicht verbrauchte Natriumkarbonat, indem man alles in einen 200 ccm-Kolben spült, bis zur Marke auffüllt, 100 ccm abfiltriert und mit $^1/_5$ N.-Salzsäure (eventuell unter Zusatz von etwas mehr Methylorange) zurücktitriert.

Fig. 119.

Die verbrauchte Menge sei = n. Der Gesamtkalk ist dann (30 minus 2 n) × 0,005613 Ca O oder als $CaCO_3$ berechnet: (30—2 n) × 0,010013 $CaCO_3$.

Diese beiden, wohlverstanden immer mit der trüben, gut aufgeschüttelten Flüssigkeit vorgenommenen Proben geben keine genauen Resultate und können nur zur Orientierung dienen, umsomehr, weil man unmöglich ein wirkliches Durchschnittsmuster von Rohsoda erhalten kann. Dies gilt aber von allen mit Rohsoda gemachten Bestimmungen, weshalb sie stets durch die Besichtigung der Blöcke selbst ergänzt werden müssen (S. 429).

Nach Entnahme der für obige Proben bestimmten Flüssigkeitsmengen läßt man den Halbliterkolben gut verschlossen stehen, bis die Lauge vollständig klar geworden ist, und entnimmt nun die Proben für die folgenden Bestimmungen.

1. 10 ccm (= 1 g Rohsoda) werden mit Salzsäure und Methylorange kalt titriert (S. 73). Hierdurch erfährt man den *alkalimetri-*

schen Gesamtgehalt an Na_2CO_3, NaOH und Na_2S. Wenn man die in No. 2 und 3 gefundenen Mengen hiervon abzieht, bekommt man die Menge des Natriumkarbonats, nämlich 0,05305 g für jeden Kubikzentimeter der Normalsäure. (Die durch kleine Mengen von Al_2O_3 und SiO_2 verursachte Ungenauigkeit kann vernachlässigt werden.)

2. Ätznatron wird bestimmt, indem man 20 ccm der Lauge in einem 100 ccm-Kolben mit überschüssigem Chlorbaryum versetzt (hierzu werden 10 ccm einer 10 prozentigen Lösung von $BaCl_2$, 2 aq stets mehr als genügen), kochendes Wasser bis zur Marke zufügt, umschüttelt und verkorkt. Nach einigen Minuten ist der Niederschlag klar abgesetzt; man pipettiert 50 ccm der obenstehenden klaren Flüssigkeit ohne Filtrieren heraus (das Filtrierpapier absorbiert eine merkliche Menge von Barytsalz), läßt abkühlen und titriert mit Methylorange und Normalsalzsäure. Noch einfacher und sogar genauer (S. 86) kann man gleich die Flüssigkeit (10 ccm) mit Niederschlag titrieren, wenn man als Indikator Lackmus oder am besten Phenolphtalein anwendet, wo dann der Umschlag eintritt, wenn alles Ätzkali gesättigt ist. Jedes Kubikzentimeter der Säure zeigt 0,04003 g NaOH in 1 g, d. i. der wirklich angewendeten Menge Rohsoda. Hierbei wird auch das Schwefelnatrium mit als Ätznatron bestimmt. Die etwa vorhandene, äußerst geringe Menge von SiO_2 kann hier nicht, wie bei Schmelzsoda (s. d.), störend wirken.

3. Schwefelnatrium. Man verdünnt 10 ccm der Lösung mit durch Auskochen von Sauerstoff befreitem Wasser auf ca. 200 ccm, säuert mit Essigsäure an und titriert schnell mit Jodlösung unter Benutzung von Stärke als Indikator. Wenn man Zehntelnormal-Jodlösung (12,685 g J im Liter) anwendet, entspricht jedes Kubikzentimeter derselben 0,003908 g Na_2S; man kann aber auch eine Lösung von 3,244 g J im Liter anwenden, von der jedes Kubikzentimeter 0,001 g Na_2S anzeigt. Bei Anwendung der Zehntelnormallösung kann man die verbrauchten ccm, durch 10 dividiert, sofort auf die in No. 1 verbrauchte Säuremenge beziehen. Ein genaueres Verfahren (von Lestelle), das bei der Analyse der Handelssoda beschrieben werden wird, ist hier unnötig. Eine ausführliche Arbeit über die Bestimmung des Sulfidschwefels rührt her von Marchlewski (Zsch. anal. Ch. **32**, 403).

Die anderen Schwefelverbindungen (außer Sulfat) braucht man in frischer Rohsoda nicht zu berücksichtigen; ihre Trennung wird bei „Sodamutterlaugen“ beschrieben werden.

4. Chlornatrium. Man neutralisiert 10 ccm der Lösung möglichst genau mit Salpetersäure, am bequemsten, indem man von einer Normalsalpetersäure (63,05 g NO_3H im Liter) gerade so viel Kubikzentimeter zusetzt, als in No. 1 verbraucht worden waren, erhitzt zum Kochen, bis aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist, filtriert von dem etwa ausge-

schiedenen Schwefel ab, setzt etwas neutrales Kaliumchromat zu und titriert mit Silberlösung. Man kann auch mit Salpetersäure von beliebiger Stärke im Überschuß versetzen und nach dem Wegkochen des H_2S mit Natriumkarbonat oder Bikarbonat bis zu schwach alkalischer Reaktion abstumpfen. Oder aber man titriert nach Volhard mit Rhodanammonium als Indikator (S. 141), wo dann die Salpetersäure im Überschuß angewendet werden kann. Jedes Kubikzentimeter der Zehntelnormal-Silberlösung zeigt 0,00585 g Na Cl an; von einer im Liter 2,9054 g $AgNO_3$ enthaltenden Lösung zeigt 1 ccm 0,001 g Na Cl an.

5. Schwefelsaures Natron. Man säuert 20 ccm mit nicht zu viel überschüssiger Salzsäure an, bringt zum Kochen und versetzt mit heißer Chlorbaryumlösung. Bei der geringen Menge des $BaSO_4$-Niederschlages kann man ihn gleich auf dem Filter mit heißem Wasser auswaschen, das Filter feucht in den Platintiegel bringen und glühen. Jeder Gewichtsteil $BaSO_4$ entspricht 0,60885 Na_2SO_4.

Bei dieser Ausführung des gewichtsanalytischen Verfahrens, unter Benutzung der S. 24 für das Abwägen und Tarieren beschriebenen Vorteile, wird man wohl ebenso schnell wie mit den S. 278 ff. erwähnten maßanalytischen Methoden und jedenfalls erheblich genauer arbeiten können.

6. Ein Durchschnittsmuster der sämtlichen Schmelzen wird durch Zusammengießen einer bestimmten Menge von der Lösung jeder Probe gebildet; dieses wird durch Einleiten von Kohlensäure *karbonisiert,* filtriert, die klare Lösung abgedampft und im Trockenrückstande wieder Na_2CO_3, Na_2SO_4 und Na Cl bestimmt.

2. Rohsodalauge.

Diese Lauge soll nicht braun oder grün, sondern möglichst hellgelb gefärbt sein. Ihre Stärke soll 30—32° B. betragen (warm gemessen). Da sie beim Erkalten reichliche Krystalle ausscheidet, so muß sie noch im warmen Zustande untersucht bezw. bis dahin an einem etwa 40° warmen Orte aufbewahrt werden. Man entnimmt am besten ohne Verdünnung der Lauge kleine Proben (2—5 ccm) mit genauen Pipetten, was die Arbeit sehr beschleunigt. Damit werden folgende Bestimmungen gemacht.

Zunächst bestimmt man das spezifische Gewicht mittels des Aräometers und zwar notwendigerweise im warmen Zustande (s. o.). Man kann, wenn man gleichzeitig die Temperatur beobachtet, hieraus, wie ich (Chem. Ind. 1881, 376) gezeigt habe, mit großer Annäherung den Gehalt der Rohlauge an Trockensubstanz ermitteln, da dieser fast genau mit dem Gehalte gleich schwerer Laugen von reinem Natrium-

karbonat übereinstimmt, wie er aus den später folgenden Tabellen hervorgeht.

Die chemische Untersuchung der Rohsodalauge umfaßt folgende Bestimmungen:

a) Natriumkarbonat. Man titriert 2 ccm mit Normalsalzsäure. Bei Anwendung von Methylorange setzt man zur Abkühlung vorher etwas kaltes Wasser zu. Von der gefundenen Zahl zieht man die unter b) und $^1/_{10}$ der unter c) gefundenen Zahl ab.

b) Ätznatron. Man wendet 2 oder 5 ccm an und verfährt im Übrigen genau nach S. 432.

c) Schwefelnatrium. Wird in 2 ccm genau nach S. 432 bestimmt. Der durch andere niedere Schwefelungsstufen verursachte Fehler kann vernachlässigt werden.

d) Schwefelsaures Natron. 2 ccm werden nach S. 433 behandelt.

e) Gesamt-Schwefel. 5 ccm Lauge werden mit überschüssiger starker Chlorkalklösung und Salzsäure oxydiert; man muß überschüssiges Chlor stark riechen. Dann filtriert man und fällt mit Chlorbaryum.

f) Chlornatrium. 2 oder 5 ccm werden auf die S. 432 angegebene Weise neutralisiert und titriert.

g) Ferrocyannatrium. Zur Bestimmung kann man die de Haën-sche Chamäleon-Methode anwenden (Bildung von Berliner Blau, Zersetzen desselben mit Natronlauge auf dem Filter und Titrieren des rückgebildeten Ferrocyannatriums im Filtrate), besser jedoch die viel schneller fördernde Hurtersche Kupfervitriol-Methode in der hier angegebenen Modifikation. Diese Methode in ihrer ursprünglichen Fassung (Chem. N. **39**, 25; Lunges Sodaindustrie II, 430) litt an dem Übelstande, daß die im Überschuß zugesetzte Chlorkalklösung ein langwieriges Austreiben des Chlors notwendig machte, wobei leicht Zersetzung des gebildeten Ferridcyannatriums eintrat. Lunge und Schäppi (Chem. Ind. **4**, 370) vermeiden dies dadurch, daß sie gerade nur die zur Oxydation nötige Menge Chlorkalklösung hinzusetzen. Die Hurter-Lunge-Schäppische Methode wird wie folgt ausgeführt. Man entnimmt 20 ccm der Lauge oder bei geringem Cyangehalt auch mehr, macht mit Salzsäure sauer und fügt aus einer Bürette starke Chlorkalklösung unter gutem Umschwenken zu. Von Zeit zu Zeit bringt man einen Tropfen der Mischung auf einen weißen Teller zu einem Tropfen verdünnter, von Chlorür freier Eisenchloridlösung. Wenn dabei kein Berliner Blau entsteht, sondern das Gemisch beider Tropfen braun wird, so ist alles oxydiert und dabei auch alles Ferrocyan in Ferridcyan umgesetzt. Ein Tropfen Chlorkalklösung im Überschuß schadet nichts; wenn man aber zu viel Überschuß davon angewendet hat oder durch das Tüpfeln zu viel Flüssigkeit verloren zu haben glaubt, so nimmt man

eine neue Probe, wobei man den Chlorkalkzusatz aus der Bürette leicht von vornherein fast genau treffen und durch wenige Tüpfelproben beendigen kann.

Zu der oxydierten Flüssigkeit setzt man aus einer Bürette Zehntelnormal-Kupferlösung (enthaltend 3,180 g Cu oder 12,487 g krystallisierten Kupfervitriol im Liter), wodurch gelbes $Cu_3 Fe_2 Cy_{12}$ gefällt wird. Von Zeit zu Zeit probiert man, indem man einen Tropfen der trüben Flüssigkeit auf einem Porzellanteller mit einem Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zusammenbringt. So lange noch eine blaue Färbung eintritt, durch Einwirkung des $FeSO_4$ auf noch vorhandenes $Na_3 Fe Cy_6$, setzt man mehr Kupferlösung zu, bis die Probe auf dem Teller nicht mehr blau oder grau, sondern deutlich rötlich wird. Alsdann ist kein $Na_3 Fe Cy_6$ mehr vorhanden, und das $Fe SO_4$ auf dem Teller reduziert daher jetzt das gelbe Ferridcyankupfer zu rotem Ferrocyankupfer. Die erste merkliche Rötung muß als Endreaktion betrachtet werden, obwohl sie nach kurzem wieder verschwindet. Jedes Kubikzentimeter der Kupferlösung sollte 0,01013 g $Na_4 Fe Cy_6$ anzeigen; dies ist jedoch nach weiteren Versuchen (Chem. Ind. 1882, 79) nicht der Fall, sondern man verbraucht zu wenig Kupferlösung und muß jedes Kubikzentimeter derselben = 0,0123 g $Na_4 Fe Cy_6$ setzen oder noch besser den Wirkungswert der Kupferlösung gegenüber reinem Ferrocyankalium durch Versuche feststellen.

Zulkowsky (Dingl. Journ. 249, 168) bestimmt das Ferrocyanür dadurch, daß er die Lösung zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten, kochenden Zinksulfatlösung so lange zusetzt, bis ein auf Filtrierpapier aufgesetzter Tropfen an seinem sich weiter ausbreitenden Rande mit Eisenchlorid einen blauen Niederschlag gibt. Der Niederschlag hat die Formel $K_4 Fe Cy_6$, $3 Zn_2 Fe Cy_6$, $12 H_2 O$.

Zaloziecki (Zsch. angew. Ch. 1890, 210 u. 301) setzt zu der zu prüfenden Lösung Zinkkarbonat, behandelt in der Hitze mit Kohlensäure und titriert einen Teil des Filtrats mit Methylorange und Normalsäure. Das Resultat entspricht dem aus dem Ferrocyanür gebildeten Alkalikarbonat:

$$3 Na_4 Fe Cy_6 + 2 Zn CO_3 = 2 Zn_2 Fe Cy_6 + Na_4 Fe Cy_6 + 4 Na_2 CO_3.$$

Wenn die Lauge (wie im vorliegenden Falle) schon vor Zusatz des Zinkkarbonats alkalisch reagiert, so zieht man die entsprechende Säuremenge von der wie oben gefundenen ab.

Hawliczek (J. Soc. Chem. Ind. 1889, 353) bestimmt sämtliche Cyanverbindungen zusammen durch Erhitzen der Rohsoda im Wasserdampfstrom in einem Schmiedeeisenrohr zur Rotglut, wobei das Cyan angeblich quantitativ in NH_3 übergehen soll, das man in Normalsäure auffängt.

Zur annähernden Bestimmung von Rhodannatrium säuert Hurter die Lauge an, fügt Zinkchlorid zur Ausfällung des Ferrocyannatriums hinzu, filtriert, fügt zum Filtrate Eisenchlorid und ermittelt den Rhodangehalt kolorimetrisch durch Vergleichung mit verschiedenen, mit Eisenchlorid versetzten Lösungen von bekanntem Rhodangehalt.

h) Gesamtgehalt an Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd (nach Parnell, Chem. Ind. 1880, 242). Man übersättigt 100 ccm Lauge mit Salzsäure, kocht, setzt eine beträchtliche Menge Salmiaklösung hinzu, übersättigt mit Ammoniak und kocht, bis der Ammoniakgeruch vollständig verschwunden ist. Der Niederschlag setzt sich leicht ab und kann gut filtriert und ausgewaschen werden. Beim Auswaschen mit heißem Wasser wird er intensiv blau (durch Bildung von Berliner Blau?). Man glüht und wägt den aus SiO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3 bestehenden Niederschlag.

i) Eine größere Probe der Rohsodalauge wird durch Einleiten von CO_2 karbonisiert, filtriert, zur Trocknis verdampft und der Rückstand auf Alkalinität, Na_2SO_4 und NaCl untersucht.

Ein Beispiel der damit anzustellenden Berechnung und der für die Praxis daraus folgenden Schlüsse in Lunges Sodaindustrie II, 540.

3. Karbonisierte Laugen

werden wie die Rohlaugen untersucht; außerdem bestimmt man darin schon gebildetes Bikarbonat. Am genauesten und zugleich am schnellsten wird Kohlensäure sowohl in den größten wie in den kleinsten Mengen durch die Methode von Lunge und Marchlewski (Zsch. f. angew. Chem. 1891, 229) bestimmt, welche S. 171 ff. ausführlich beschrieben ist. Wo man den dafür erforderlichen Apparat nicht besitzt, kann man die folgende Methode anwenden.

Annähernd genau, genügend für alle praktischen Zwecke, bestimmt man die Kohlensäure in karbonisierten Laugen durch Zusatz von Phenolphtalein und $^1/_5$ N.-Salzsäure in der Kälte bis zur Entfärbung mit den S. 87 f. erwähnten Vorsichtsmaßregeln[1]), worauf man Methylorange zusetzt und bis zum Farbenumschlag mit Salzsäure austitriert. Wenn man für die erste Titration *a*, für die zweite *b* ccm $^1/_5$ N.-Salzsäure braucht, so zeigt b—a das als Bikarbonat, 2 a das als Na_2CO_3 vorhandene Natron, a+b das Gesamtnatron, woraus das Verhältnis von Bikarbonat zu Karbonat sich leicht berechnen läßt.

Dies ist viel einfacher, als die von mir in der Chem. Ind. 1881, 309

[1]) d. h. in erster Linie Abkühlung auf nahe an 0°, da die anderen Bedingungen, nämlich hohe Konzentration und größerer Gehalt an NaCl, hier von vornherein vorhanden sind oder bei der Operation von selbst eintreten.

und in den früheren Auflagen dieses Werkes beschriebene Methode, wobei man mit Halbnormal-Ammoniak und überschüssigem Chlorbaryum versetzt und das nicht in Karbonat umgewandelte Ammoniak durch Rücktitrieren bestimmt. Ich lasse deshalb diese Methode weg und verweise für weitere Methoden der Bikarbonatbestimmung auf „Bikarbonat".

Ebenso wie die karbonisierten Laugen werden die Mutterlaugen von der Krystallsodafabrikation geprüft.

4. Sodamutterlaugen.

In diesen, namentlich wenn sie von unkarbonisierten Laugen stammen, kommen neben Schwefelnatrium auch erhebliche Mengen von Sulfit und Thiosulfat vor.

Wenn es sich um die Bestimmung des Sulfid-Schwefels für sich handelt, so geschieht diese meist durch Austreibung des H_2S mit Säuren und Absorption in verschiedenen Reagentien. Vgl. darüber die ausführlichen Mitteilungen von Marchlewski (Zsch. anal. Chem. **32**, 403) u. Jannasch (Zsch. anorg. Chem. **12**, 124, 134, 358).

Am besten bringt man die Substanz in einen Kolben, der mit einem bis nahe an den Boden reichenden Hahntrichter und Ableitungsrohr versehen ist; letzteres wird mit 1 oder 2 Zehnkugelröhren verbunden, die mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd (das frei von Schwefelsäure ist oder in dem der Gehalt an Schwefelsäure bekannt ist) gefüllt sind. Die Substanz wird, wenn fest, mit ausgekochtem Wasser bedeckt, durch einen schnellen Wasserstoffstrom die Luft aus dem ganzen Apparate ausgetrieben, durch den Hahntrichter verdünnte Salzsäure (1 + 1 ausgekochtes Wasser) allmählich zugesetzt, schließlich bis zum gelinden Sieden erhitzt und $^1/_4$ Stunde lang Wasserstoff durchgeleitet. Der Inhalt der Vorlagen wird zum Sieden erhitzt, um die Oxydation zu beendigen, mit Salzsäure angesäuert und der Schwefel als Baryumsulfat ausgefällt. Statt des ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxyds kann man auch reine (schwefelsäurefreie) Natronlauge verwenden; man muß diese dann mit Bromwasser und Salzsäure versetzen und kochen, bis das Brom ausgetrieben ist, um allen Schwefel in Sulfat überzuführen.

Der hier zu verwendende Wasserstoff muß mit einer alkalischen Bleilösung und dann mit Wasser gewaschen werden.

Man kann auch in das erste Kugelrohr $^1/_{10}$ N.-Jodlösung bringen, in das zweite dann zur Zurückhaltung des mitgerissenen Jods ebensoviel $^1/_{10}$ N.-Thiosulfats. Nach Beendigung des Versuches vereinigt man beide Flüssigkeiten, wo dann das Thiosulfat im Überschuß sein wird, und ermittelt durch Titrieren des letzteren das nach der Reaktion $H_2S + J_2 = 2\,HJ + S$ verschwundene Jod.

In allen diesen Fällen stören Karbonate nicht, wohl aber Sulfite und Thiosulfate, aus denen SO_2 mit übergehen würde.

Für die schnelle Bestimmung von Sulfid, Sulfat, Sulfit und Thiosulfat neben einander eignet sich folgendes, in meinen früheren Mitteilungen über analytische Methoden der Sodafabrikation angegebenes, von Grossmann (Zsch. anal. Ch. 1889, 79) in bequeme Formeln gebrachtes Verfahren.

a) In einer Probe der Lauge wird das schon fertig gebildete Sulfat bestimmt. Um während der Arbeit die Oxydation der niedrigeren Schwefelungsstufen zu vermeiden, verdrängt man die Luft im Fällungskolben durch Kohlensäure, erhitzt, säuert mit Salzsäure an und fällt mit Chlorbaryum.

b) Eine andere Probe wird mit Essigsäure angesäuert, mit luftfreiem Wasser verdünnt und mit Jod und Stärke auf blau titriert. Dies zeigt $Na_2S + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3$ an.

c) Eine dritte Probe wird durch Kadmiumkarbonat von Sulfid befreit, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und mit Jod titriert. Der Unterschied c — b gibt die Menge des Na_2S an. Die in c gebrauchte Menge, ausgedrückt in Gramm von Jod, heiße = A und entspricht $Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3$. b — c zeigt also das Sulfid.

d) Eine vierte Probe wird durch Bromwasser oder Chlorkalklösung oxydiert (S. 434) und das Gesamtsulfat bestimmt; dann wird die dem Sulfat (a) und Sulfid (c — b) entsprechende Menge abgezogen; der Rest, in Gramm Na_2SO_4 ausgedrückt, heiße B; er entspricht wieder dem $Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3$. Dann ist vorhanden: (0,741784 B — 0,414698 A) Gramm von $Na_2S_2O_3$ und (0,661417 A — 0,295775) Gramm von Na_2SO_3.

Kalmann und Spüller (Dinglers Jonrn. **264**, 456) beschreiben folgendes Verfahren, wobei der Umstand benutzt wird, daß $BaSO_3$ so gut wie unlöslich, aber BaS_2O_3 in viel Wasser löslich ist.

a) In einem gemessenen Volumen der Lauge bestimmt man die Gesamtalkalität mit Normalsäure und Methylorange als Indikator. Der verbrauchten Säuremenge entspricht der Gehalt an Natriumkarbonat + Natriumsulfid + Natriumhydroxyd + der Hälfte des Natriumsulfites[1]).

b) In einem gleichen Volumen der Lauge wird nach vorhergegangenem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure und Zugabe von Stärkekleister am besten mit einer $^1/_{10}$ N.-Jodlösung titriert. Der verbrauchten Jodmenge entspricht der Gehalt an Natriumsulfid + Natriumsulfit + Natriumthiosulfat.

[1]) Weil gegen Methylorange Na_2SO_3 alkalisch, $NaHSO_3$ neutral reagiert (siehe S. 77).

c) Aus einem doppelt so großen als dem in 1 und 2 verwendeten Volumen der Lauge fällt man mit alkalischer Zinklösung das Sulfid, bringt auf ein bestimmtes Maß, filtriert die Hälfte ab, säuert mit Essigsäure an und titriert mit $^1/_{10}$N.-Jodlösung und Stärkekleister. Die verbrauchte Jodmenge entspricht dem Natriumsulfit und Natriumthiosulfat.

d) Ein 3—4 fach so großes Volumen der Lauge, als in 1 und 2 verwendet wurde, versetzt man mit Chlorbaryumlösung im Überschuß, füllt mit ausgekochtem Wasser auf ein bestimmtes Volumen auf, filtriert nach dem Absetzen des Niederschlages

α) $^1/_3$ bezw. $^1/_4$ ab und titriert mit Normalsäure. Die verbrauchte Säuremenge ist gleich dem Natronhydrat + dem Natriumsulfid.

β) Säuert man ein neues Drittel bezw. Viertel des Filtrates mit Essigsäure an und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung. Die verbrauchte Jodmenge entspricht dem Gehalt an Natriumsulfid + Natriumthiosulfat.

Die Rechnung ist alsdann folgende:

b — d*β*	= A ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung,		entsprechend	dem	Na_2SO_3.
b — c	= B	-	-	-	Na S.
d*β* — (b — c)	= C	-	-	-	$Na_2S_2O_3$.
d*α* — $^1/_{10}$ B	= D	- Normalsäure,	-	-	Na OH.
1 — (d*α* + $^1/_{20}$ A)	= E	-	-	-	Na_2CO_3.

Kalmann gibt auch folgende Methode zur Bestimmung von Sulfit neben Thiosulfat (Berl. Ber. 1887, 568). Bei der Reaktion $Na_2SO_3 + J_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HJ$ wird Säure frei, bei $2Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ$ nicht. Man läßt also in ein gemessenes Volum Jodlösung von der zu untersuchenden Lösung so lange zufließen, bis eben Entfärbung eingetreten ist, versetzt dann mit Methylorange und titriert mit $^1/_{10}$N.-Lauge auf gelb. Die der verbrauchten Lauge äquivalente Jodmenge zeigt das Sulfit an, und die Differenz gegenüber dem Gesamtverbrauch von Jod das Thiosulfat. (Dies geht natürlich nur bei Abwesenheit von Karbonat an, oder nach dessen vorgängiger, nicht ganz leicht auszuführender Neutralisierung, vgl. S. 133).

Dobriner und Schranz (Zsch. angew. Ch. 1896, 455) machen die (selbstverständliche) Bemerkung, daß nur Na_2S neben NaSH, oder Na_2S neben NaOH, aber nicht alle drei Körper nebeneinander bestehen können, worauf bei der Aufstellung der Analysenresultate Rücksicht zu nehmen ist.

Autenrieth und Windaus (Zsch. anal. Ch. **37**, 291) trennen Sulfit und Thiosulfat durch Zusatz von Strontiumnitrat, wodurch das Sulfit ausgefällt wird, während das Thiosulfat in Lösung bleibt. Nach Versuchen von Bruhns in des Verf. Laboratorium gibt die Methode brauchbare, wenn auch nicht ganz genaue Resultate, und sie dürfte deshalb, da sie doch eine direkte Trennung ermöglicht, empfohlen werden.

Feld (Chem. Ind. 1898, 372) beschreibt folgendes (insbesondere für Erdalkalilaugen geeignetes) Verfahren zur Trennung aller verschiedenen Schwefelungsstufen. Der freie Schwefel (der in Laugen durch Thiosulfat oder Polysulfid gelöst sein kann) wird durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen und aus diesem durch Destillation isoliert. Darauf wird aus der Lauge der Schwefelwasserstoff durch Destillation mit Chlormagnesium und Kohlensäure (wobei die Reaktion ganz vollständig eintritt) ausgetrieben und in $^1/_{10}$ N.-Jodlösung aufgefangen. Man wendet dafür drei Vorlagen an, von denen zwei mit Jodlösung, die dritte zur Zurückhaltung des verflüchtigten Jods mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung beschickt sind. Der H_2S kann natürlich aus Monosulfid, Polysulfid oder Hydrosulfid herrühren. Der Polysulfidschwefel scheidet sich bei der Destillation mit Chlormagnesium aus und wird durch Extraktion des Destillationsrückstandes mit Schwefelkohlenstoff gewonnen. (Übrigens kann bei Gegenwart von Sulfit ein Teil des Polysulfidschwefels mit dem Sulfit zu Thiosulfat zusammentreten.) Der Rückstand wird mit überschüssigem Jod oxydiert, wodurch der als Schwefeleisen vorhandene Schwefel in Freiheit gesetzt und wiederum durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff bestimmt wird ($2\,FeS + 3\,H_2O + 6\,J = Fe_2O_3 + 2\,S + 6\,HJ$). In dem Rest von dieser Operation oder aber in einer frischen mit Jod oxydierten Probe, in der nun alles Thiosulfat als Tetrathionat enthalten sein muß, bestimmt man das Thiosulfat durch Destillation mit Aluminium und Salzsäure und Auffangen des quantitativ daraus gebildeten Schwefelwasserstoffs in Jodlösung wie oben. Natürlich werden hierbei anderweitig vorhandene Polythionsäuren mitbestimmt. Schweflige Säure wird durch Behandlung mit überschüssigem Quecksilberchlorid bestimmt, welches alle anderen Schwefelverbindungen zerlegt, aber das Sulfit unverändert läßt, das nun durch Destillation mit Salzsäure und Auffangen der SO_2 in Jodlösung nachgewiesen wird.

Browning und Howe (Chem. News 1898, **78**, 213) lösen 0,1 g der zu analysierenden Substanz in 10 ccm Wasser (oder mehr), setzen Kali, Natron oder Ammoniak bis zu schwacher, aber deutlich alkalischer Reaktion zu, dann Zinkacetat im Überschuß und filtrieren. Der Niederschlag wird nach dem Ansäuern auf Sulfid untersucht. Das Filtrat wird mit Essigsäure schwach übersättigt, Chlorbaryum zugesetzt und durch ein doppeltes Filter filtriert. Zum Filtrate setzt man Jodlösung bis zu deutlich gelber Färbung und nimmt diese mit Zinnchlorür und ein wenig Salzsäure fort. Wenn hierbei ein Niederschlag entsteht, so zeigt dieser das Sulfit. Das Filtrat wird in schwachem Überschuß mit Bromwasser versetzt, dessen Überschuß ebenfalls mit Zinnchlorür weggenommen wird. Der jetzt entstehende Niederschlag zeigt das ursprünglich vorhandene Thiosulfat an.

Folgende Methode ist von Lunge und Smith ausgearbeitet worden (Chem. Ind. 1883, 301). Man bestimmt das Sulfat durch Verdrängung der Luft im Fällungskolben mittels CO_2 (zur Verhütung von Oxydation), Erhitzen, Ansäuern mit Salzsäure und Fällen mit Chlorbaryum. In einer zweiten Probe bestimmt man den Verbrauch von $^1/_{10}$ N.-Jodlösung nach Verdünnung mit luftfreiem Wasser und Ansäuern mit Essigsäure. Eine dritte, viermal so große Probe wird zur Entfernung des Sulfids mit Zinkacetat oder Kadmiumkarbonat versetzt, auf ein bestimmtes Maß gebracht, absetzen gelassen und je ein Viertel davon zu folgenden Bestimmungen gebraucht: 1. Verbrauch von $^1/_{10}$ N.-Jodlösung = M. 2. Versetzen mit Chamäleon vom Wirkungswerte W (entsprechend der aus der Gleichung: $3\,Na_2S_2O_3 + 8\,KMnO_4 + H_2O = 3\,Na_2SO_4 + 3\,K_2SO_4 + 8\,MnO_2 + 2\,KOH$ entsprechenden Menge) in großem Überschusse, ohne Ansäuern, in der Art, daß man die Lösung in das Chamäleon einlaufen läßt, dann saure Eisenvitriollösung zusetzt und mit Chamäleon zurücktitriert. Die wirklich verbrauchte Menge desselben nennt man N. Nennen wir nun den Thiosulfat-Schwefel S, den Sulfitschwefel s, so ist:

$$S = {}^1/_7\,(8\,WN - 0{,}0064\,M)$$
$$s = 2\,WN - 2\,S.$$

Durch Abziehen des Betrages M vom Resultate der ursprünglichen Jodtitrierung findet man den Betrag des Sulfids.

Dieses Verfahren ist später von mir mit Segaller nachgeprüft worden (J. Soc. Chem. Ind. 1900, 221). Es gibt dieselben Resultate wie dasjenige von Richardson und Aykroyd (beschrieben eb. 1896, 171), die infolge von unrichtiger Manipulation obiges Verfahren irrigerweise ungenau fanden. Sie bestimmen das Sulfat durch Zusatz von Weinsäure und kalte Fällung mit Chlorbaryum; eine andere Probe versetzen sie, wie Kalman, S. 439, mit Jodlösung und titrieren die dabei durch das Sulfit erzeugte freie Säure mit Methylorange. Der Sulfidschwefel wird wie gewöhnlich bestimmt.

Angesichts der namentlich von Dobbin (s. u.) hervorgehobenen Verhältnisse muß man allerdings alle früheren Methoden zur Trennung der verschiedenen Schwefelverbindungen für von zweifelhafter Genauigkeit erklären.

Dupré und Korn (Zsch. angew. Ch. 1902, 225) wollen Natriumsulfit durch Kochen mit Essigsäure, Natriumacetat und Kaliumchlorat zerlegen, wobei Thiosulfat unverändert bleibe. Bei der Nachprüfung in meinem Laboratorium genau nach ihren Vorschriften wurden keine brauchbaren Resultate erhalten.

Eine sehr eingehende Zusammenstellung der vielen früheren Arbeiten über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Thiosulfat, mit

eigenen neuen Versuchen, ist von Dobbin gemacht worden (J. Soc. Chem. Ind. 1901, 212). Seine Schlüsse sind folgende. Wenn neutrale Lösungen von Thiosulfaten mit Kaliumpermanganat in der Kälte reagieren, so entsteht ein dunkelbrauner, flockiger Niederschlag von veränderlicher Zusammensetzung und eine neutrale Lösung. Die Menge von Permanganat, die man zu einer bestimmten Menge von Thiosulfatlösung zusetzen muß, um eine bleibende Rötung zu erzeugen, ist geringer als die, welche nach der Theorie zur Oxydation des Thiosulfats in Sulfat unter der Annahme der Reduktion zu MnO_2 erforderlich ist. Der braune Niederschlag enthält nämlich immer noch niedrigere Oxydationsstufen des Mangans, aber in veränderlichen Mengen, wie auch Spuren von Schwefelverbindungen. Die von diesem Niederschlag getrennte Lösung enthält neben Sulfat immer etwas Tetrathionat, das selbst bei längerem Kochen mit Permanganat nicht in Sulfat übergeht; andere Schwefelverbindungen außer diesen beiden sind nicht nachzuweisen.

Dobbin weist ferner auf die schon früher erwähnte, aber häufig übersehene Tatsache hin, daß Baryumsulfat in Thiosulfatlösungen etwas löslich ist, was die Bestimmung von Sulfat neben Thiosulfat ungenau macht.

Jedenfalls wird in den Soda-Mutterlaugen daneben auch der gesamte oxydierbare Schwefel und der Gesamtschwefel bestimmt, wie S. 444 angegeben.

5. Auslaugerückstand.

Unter allen Umständen muß dieser darauf untersucht werden, ob die Laugereiarbeit richtig geführt worden ist. Schon die äußere Besichtigung kann hierüber einigen Aufschluß geben.

Ein gut ausgelaugter Sodarückstand ist schon äußerlich so gut als solcher zu erkennen, daß die Analyse nur sehr selten ein abweichendes Resultat gibt. Er stellt eine gleichmäßige, weder schlammige noch zu grobkörnige Masse von blaugrauer bis schwarzgrauer Farbe dar; es kommen nur ganz wenige Stückchen von mehr als Erbsengröße in ihm vor, die meisten Körner sind unter dieser Größe. Auch die größeren Körner lassen sich leicht zerdrücken. Wenn aber in einem Sodarückstande gröbere, besonders harte Stücke vorkommen, von Haselnußgröße und darüber, dann ist er schlecht ausgelaugt, und man erleidet einen bedeutenden Verlust an Soda.

Jedenfalls muß aber auch eine chemische Untersuchung des Rückstandes stattfinden. Wenn er nicht zur Schwefelwiedergewinnung benutzt werden soll, so wird man sich meist mit der Bestimmung des nutzbaren Natrons (a) begnügen, wozu von Zeit zu Zeit diejenige des

Gesamtnatrons (b) kommen sollte. Für die Zwecke der Schwefelregeneration müssen dann die weiteren Bestimmungen hinzukommen, und zwar c und d (oxydierbarer und Gesamtschwefel) in allen Fällen, während je nach dem angewendeten Systeme die Betriebsanalysen ganz verschiedene sein müssen.

A. Der unoxydierte Sodarückstand.

Man nimmt vom Sodarückstand ein möglichst genaues Durchschnittsmuster. Man zieht täglich je eine oder zwei Proben von dem an demselben Tage frisch auf die Halden abgelagerten Sodarückstand und bringt sie sofort in eine große, mit eingeschliffenem Stöpsel und weiter Öffnung versehene Flasche. Würde man die Probe — wie dies früher üblich war — in einer Kiste an der Luft stehen und trocknen lassen (wobei man dann die Analysenresultate auf „lufttrocknen Sodarückstand" bezog), so würde die Zusammensetzung infolge eintretender Oxydation sich wesentlich ändern. Man analysiert also den Sodarückstand stets in feuchtem Zustande, nimmt hierbei rund einen Wassergehalt von 40 Proz. an (bestimmt event. das Wasser durch direkten Versuch) und bezieht die analytischen Resultate auf feuchte Substanz. Man bestimmt nutzbares Natron, Gesamtnatron, Gesamtschwefel und oxydierbaren Schwefel.

a) Nutzbares Natron. Frühere Arbeiten von mir über diesen Gegenstand (Chem. Ind. 1881, 372; vgl. auch Zsch. angew. Ch. 1890, 571) sind jetzt veraltet. Am meisten empfiehlt sich die Abänderung meiner Methode von Watson (Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, 1107).

20 g Sodarückstand werden mit 150—200 ccm warmem Wasser übergossen, gut umgerührt und 1 Stunde lang stehen gelassen; hierauf wird die klare Flüssigkeit abgelassen und in dieselbe 5 Minuten lang Kohlensäure eingeleitet. Die Flüssigkeit trübt sich bei dem Einleiten sofort, klärt sich aber wieder unter Bildung von Bikarbonat und fängt an, Schwefelwasserstoff zu entwickeln. Dies ist ein Zeichen, daß sämtlicher Kalk in Karbonat verwandelt ist. Hierauf wird bis zur Hälfte oder mehr eingedampft, das Calciumkarbonat abfiltriert und das Filtrat unter Zusatz von Methylorange titriert. Das Filtrat enthält zwar Kalk, aber nur in Form von Sulfaten oder anderen neutralen Verbindungen, welche kaum nennenswerten Einfluß ausüben. Watson fand nach dieser Methode als Jahresdurchschnitt nur 0,025 Proz. löslicher Soda im Sodarückstande.

b) Gesamtnatron (einschließlich der unlöslichen Natronsalze, nach Lunge). Man erhitzt 17,71 g Sodarückstand in einer Porzellan- oder Eisenschale mit Schwefelsäure von 50° B., bis er vollständig aufgeschlossen und in einen steifen Brei verwandelt ist, dampft diesen ab,

erhitzt bis zur Vertreibung aller freien Schwefelsäure, setzt heißes Wasser zu, kratzt den Schaleninhalt mit einem Holzspatel aus und bringt ihn in einen 250 ccm-Zylinder. Hier setzt man zur Neutralisierung eines etwaigen Rückstandes von Säure und zur Fällung von Magnesia etwas reine Kalkmilch zu (erhalten aus gewöhnlichem Kalkhydrat durch Abgießen der ersten, alkalihaltigen Wasser), füllt bis zur Marke, läßt absitzen, pipettiert 50 ccm der klaren Lösung ab, setzt 10 ccm gesättigtes Barytwasser zu, gießt die Mischung durch ein trockenes Filter, nimmt 50 ccm des Filtrates, fällt allen Baryt durch Einleiten von Kohlensäure und Kochen, filtriert und titriert das Filtrat mit Normalsalzsäure. Jedes Kubikzentimeter derselben zeigt bei obiger Menge (mit Einrechnung von deren Volumen) 1 Proz. Na_2O im Sodarückstande.

c) Gesamtschwefel. 2 g Sodarückstand werden mit überschüssiger starker Chlorkalklösung und Salzsäure versetzt, um allen Schwefel zu Schwefelsäure zu oxydieren; man muß überschüssiges Chlor stark riechen. Dann filtriert man und fällt das Filtrat mit Chlorbaryum.

d) Oxydierbarer Schwefel. Man muß dafür zunächst den als Schwefelsäure bereits vorhandenen Schwefel bestimmen. 2 g des Sodarückstandes kocht man mit Salzsäure, filtriert, wäscht mit verdünnter Salzsäure aus, neutralisiert das Filtrat mit chemisch reiner Soda nicht ganz vollständig und fällt mit Chlorbaryum.

Zieht man von dem unter c) gefundenen Gesamtschwefel den unter d) erhaltenen Schwefel ab, so erhält man als Differenz den oxydierbaren Schwefel.

B. Schwefelregenerationsverfahren von Chance-Claus[1]).

1. Bestimmung des Sulfidschwefels im Sodarückstande. Man benutzt einen Kolben mit Hahntrichter und Gasrohr, das letzte verbunden mit einem Absorptionsapparat, z. B. Fig. 109 S. 340, welcher mit Kalilauge gefüllt und am besten mit einem Aspirator verbunden ist. In den Kolben gibt man etwa 2 g Sodarückstand und etwas Wasser und läßt aus dem Hahntrichter Salzsäure, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser, allmählich einlaufen, bis die Zersetzung beendigt ist. Man kocht zur Austreibung allen Gases, wobei viel Wasser in den Kugeln des Absorptionsapparates verdichtet wird. Wenn etwa $^2/_3$ der Kugeln siedend heiß geworden sind, öffnet man den Trichterhahn, läßt

---

[1]) Vgl. außer Lunges Taschenbuch auch Zsch. angew. Ch. 1890, 573; Beschreibung des Verfahrens selbst in Lunges Sodaindustrie 2. Aufl. II, 751 ff.

Das Mondsche Schwefelregenerationsverfahren wird jetzt nirgends mehr ausgeübt, weshalb die noch in der vorigen Auflage d. W. I, 382—384 beschriebenen Prüfungsmethoden für dasselbe hier fortgelassen sind.

den Apparat abkühlen, bringt den Inhalt des Absorptionsapparates in eine $^1/_2$ Literflasche, füllt zur Marke auf und entnimmt einen aliquoten Teil davon, den man mit ziemlich viel gut ausgekochtem Wasser verdünnt, mit Essigsäure neutralisiert und mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung titriert, wovon jedes ccm = 0,0016 g S. Vgl. über Sulfidschwefel-Bestimmung auch S. 437.

2. Sulfidschwefel im karbonisierten Rückstand. Man verwendet etwa 6 g zur Analyse, welche wie in No. 1 vorgenommen wird.

3. Sulfidschwefel + CO_2 im Sodarückstand. Zu dieser nur ausnahmsweise ausgeführten Bestimmung braucht man einen kleinen Kolben mit Hahntrichter, verbunden mit einem mit Natriumsulfat gefüllten U-Rohr (für Absorption von H Cl) und genügend vielen Chlorcalciumröhren, um das Gas gut zu trocknen. Auf letztere folgen zwei gewogene Kalikugelapparate und schließlich wieder gewogene Chlorcalciumröhren. Der Kolben wird mit 2 g Rückstand und etwas Wasser beschickt und ein Strom Stickstoffgas durch den Apparat geleitet. (Man bereitet dieses Gas am besten aus Kalkofengasen, die man durch Natronlauge, dann durch ein mit Kupferspänen gefülltes rotglühendes Rohr und dann wieder durch Kalilauge und Barytwasser leitet.) Nun zersetzt man den Rückstand mit Salzsäure, kocht und leitet längere Zeit einen Strom von Stickstoffgas hindurch, um alles H_2S und CO_2 aus dem Kolben in die Kaliapparate und Trockenröhren zu treiben. Durch Rückwägen der letzteren erfährt man die Menge von $H_2S + CO_2$. Durch Behandlung der Kalilauge nach No. 1 erfährt man die Menge des H_2S und diejenige der CO_2 aus dem Unterschiede beider Bestimmungen.

4. Sulfidschwefel in Lösungen von Schwefelcalcium oder Schwefelnatrium. Man verdünnt 10 ccm auf 250, entnimmt einen aliquoten Teil, verdünnt stark mit luftfreiem Wasser, säuert mit Essigsäure an und titriert wie in No. 1. Bei Gegenwart von Thiosulfat bestimmt man dies wie in No. 5 und zieht es ab. Bei Gegenwart von Polysulfid zeigt diese Methode nicht den durch Säuren ausfällbaren, sondern nur den als H_2S ausscheidbaren Schwefel an.

5. Natron, Kalk und Thiosulfat in Schwefellaugen. In 5 ccm der Lauge bestimmt man die Gesamt-Alkalinität (Ca O + Na_2O) durch Titrieren mit Salzsäure und Methylorange. In eine andere Probe von 50 ccm leitet man CO_2 bis zur Austreibung alles H_2S (angezeigt durch Bleipapier), kocht zur Zersetzung von Calciumbikarbonat, verdünnt auf 500 ccm, läßt absitzen, entnimmt 50 ccm des klaren Anteils und titriert wiederum, wobei man nur Na_2O findet, während Ca O durch den Unterschied gegenüber der ersten Titrierung angezeigt wird.

Eine andere Probe der karbonisierten Flüssigkeit titriert man mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung auf Thiosulfat; 1 ccm der Jodlösung = 0,006412 g Schwefel als $Na_2S_2O_3$.

Die Trennung der verschiedenen Schwefelverbindungen ist S. 438 ff. genauer behandelt.

6. Kalkofengase. Man bestimmt CO_2 in irgend einer Gasbürette oder im Orsatapparat (Fig. 74, S. 222), wobei zugleich der Sauerstoff bestimmt werden kann.

7. Gas aus dem Gasometer. a) H_2S und CO_2 zusammen werden wie in No. 6 bestimmt.

b) H_2S für sich wird bestimmt in einer weithalsigen Flasche von genau bekanntem Inhalt (etwa 500 ccm) mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen. Ein Glasrohr geht fast auf den Boden, ein anderes endet dicht unter dem Kork; beide sind außen mit Hähnen versehen. Man läßt Gas bis zur vollständigen Verdrängung der Luft hindurchstreichen, läßt durch einen der Hähne 20 oder 25 ccm Normalnatronlauge einlaufen, schüttelt gut um, bringt die Lauge in eine Meßflasche, spült nach und füllt zur Marke auf. Ein aliquoter Teil davon wird mit luftfreiem Wasser stark verdünnt, mit Essigsäure angesäuert und mit Jod titriert. Am besten verwendet man eine Lösung von 11,293 g Jod im Liter, welche pro ccm 1 ccm H_2S von 0° und 760 mm anzeigt. Um auch das angewendete Gas auf diese Normalien zu reduzieren, stellt man in einem Gasvolumeter (S. 158) die Röhren *B* und *C* so, daß die Quecksilberkuppen in eine Ebene fallen, liest den Stand in *B* ab und dividiert mit dieser Zahl in den Kubikinhalt der angewendeten Probeflasche mal 100.

8. Austrittsgase aus den Claus-Öfen. Sie enthalten kleine Mengen von SO_2 und H_2S, welche beide beim Durchtritt durch Jodlösung 2 HJ für je 1 S bilden; aber während H_2S die Acidität nicht weiter vermehrt, bildet SO_2 außerdem ein Äquivalent an SO_4H_2. Man mißt also $SO_2 + H_2S$ durch das in HJ verwandelte J, und SO_2 für sich durch die nach Neutralisation des HJ übrig bleibende Acidität. Da aber beim Durchleiten der großen Gasmenge durch die Jodlösung etwas Jod verflüchtigt wird, muß man noch Natronlauge oder besser Thiosulfatlösung einschalten. Man aspiriert ein oder mehrere Liter des Gases durch 50 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung, enthalten in einem Vielkugelapparat, Fig. 109, S. 340, gefolgt von einem eben solchen, mit 50 ccm $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung beschickten Apparate. Nach Beendigung der Operation entleert man beide Apparate in ein Becherglas und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung und Stärke auf blau; die verbrauchte Zahl ccm (= n), multipliziert mit 0,001603, gibt den als SO_2 und H_2S zusammen vorhandenen Schwefel. Man zerstört nun die blaue Farbe durch einen Tropfen Thiosulfat, setzt Methylorange zu und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Natron bis zum Verschwinden der Rotfärbung; man brauche davon m ccm. (m—n) $\times$ 0,001603 g gibt den als SO_2 vorhandenen Schwefel an.

II. Ammoniaksodafabrikation.

A. Rohstoffe.

1. Steinsalz und Sole, vgl. S. 404 ff.

2. Gaswasser, schwefelsaures Ammoniak, andere Ammoniaksalze werden, wie im Kapitel „Ammoniak" (Bd. II) beschrieben, untersucht.

3. Kalkstein, vgl. S. 427.

4. Gebrannter Kalk, wie bei Chlorkalk (S. 491) zu untersuchen.

5. Kohlen
6. Koks } vgl. S. 244 ff. und 427.

B. Betriebskontrolle.

1. Ammoniakalische Sole.

a) Chlornatrium. Man säuert mit Salpetersäure an und bestimmt das Na Cl nach Volhard (S. 141), oder in der neutralen oder schwach alkalischen Lösung maßanalytisch nach S. 140 u. 407.

b) Freies und gebundenes Ammoniak. 10 ccm werden mit Wasser auf ca. 100 ccm verdünnt und im Destillierkolben so lange gekocht, bis alles freie und kohlensaure Ammoniak ausgetrieben ist; man fängt in Normalsalzsäure auf und titriert. Nach Austreibung dieses Ammoniaks wird Natronlauge zugesetzt, das gebundene Ammoniak abdestilliert und ebenfalls in Normalsäure aufgefangen.

2. Bikarbonatgefäße (Karbonisatoren).

Freies und gebundenes Ammoniak wie vorige Nummer.

3. Mutterlauge.

a) Freies und gebundenes Ammoniak wie oben.

b) Unzersetztes Kochsalz. Man verdampft 10 ccm in einem Platinschälchen, glüht bis zur Austreibung alles Salmiaks und wägt.

4. Bikarbonat.

a) Alkalimetrischer Titer nach S. 73 ff.

b) Kohlensäure nach S. 436 ff.

c) Feuchtigkeit bestimmt durch Glühen, nach Abzug der nach b) bestimmten Bikarbonat-Kohlensäure.

5. Ammoniakdestillation.

a) Freies und gebundenes Ammoniak in der Mutterlauge wie oben No. 1b).

b) Kalkmilch, vgl. bei Chlorkalk.

c) Kalküberschuß in den Destilliergefäßen. Man kocht 100 ccm so lange, bis alles NH_3 entwichen ist, setzt etwas schwefelsaures Ammoniak zu und kocht nochmals. Das nunmehr frei werdende Ammoniak, welches dem Kalküberschuß entspricht, wird in Normalsalzsäure aufgefangen und titriert.

6. Kalkofengase.

Bestimmung der Kohlensäure, vgl. S. 446.

7. Untersuchung des Fabrikats wie bei Handelssoda angegeben.

III. Fabrikation der kaustischen Soda.

Wir besprechen hier nur die Betriebskontrolle bei der Fabrikation aus Sodalaugen durch Kalk; die für das Löwigsche Verfahren (Kalzinieren mit Eisenoxyd) anzuwendenden Methoden sind dann sozusagen selbstverständlich; diejenigen für elektrolytische Laugen S. 450.

A. Kaustische Rohlauge.

Wird wie die Leblanc-Sodarohlauge untersucht (S. 433 ff.); in der Regel nur auf spezifisches Gewicht, Gesamttiter, Natriumkarbonat und Schwefelverbindungen. Eine Tabelle über den Gehalt von Lösungen in reinem Natriumhydrat folgt im nächsten Abschnitte bei „kaustische Soda".

B. Ausgesoggte Salze.

Das aus starken Laugen ausgesoggte Salz besteht hauptsächlich aus einfach gewässertem Natriumkarbonat und wasserfreiem Sulfat, das aus schwächeren Laugen erhaltene Salz enthält beide Bestandteile gewässert.

Zur Analyse löst man 50 g ausgesoggtes Salz zu 1 Liter Wasser.

1. Gesamttiter wird in 20 ccm wie bei kaustischer Lauge bestimmt.

2. Chlornatrium. 20 ccm werden mit reiner Salpetersäure übersättigt, bis zur Zerstörung der Schwefelverbindungen gekocht, nötigenfalls filtriert, der Überschuß der Salpetersäure durch Natriumbikarbonat weggenommen und nach S. 140 u. 407 mit Silberlösung titriert.

3. Natriumsulfat. Man übersättigt 20 ccm schwach mit Salzsäure und fällt heiß mit heißer Chlorbaryumlösung.

4. Natriumsulfat aus oxydierbaren Schwefelverbindungen (schwefligsaures und thioschwefelsaures Natron). Man versetzt 20 ccm

mit überschüssiger Chlorkalklösung, dann mit Salzsäure, bis saure Reaktion und deutlicher Chlorgeruch eintritt (vgl. S. 434), fällt mit Chlorbaryum und zieht von dem gefundenen schwefelsauren Baryt die unter 3. erhaltene Gewichtsmenge ab.

C. Bodensatz („bottoms").

Man bestimmt in demselben das in Wassser Unlösliche und den Gesamttiter, event. auch das kohlensaure Natron.

1. Unlösliches. 20 g werden in Wasser aufgelöst und in einem $^1/_2$-Literkolben abfiltriert. Der auf dem Filter ausgewaschene Rückstand wird im Platintiegel feucht verbrannt, geglüht und gewogen.

2. Gesamttiter. Von dem auf 500 ccm verdünnten Filtrate werden 50 ccm heiß mit Phenolphtalein titriert. Da der Bodensatz 2—3 Proz. Tonerde enthalten kann, so darf hier nicht Methylorange als Indikator gebraucht werden[1]).

3. Natriumkarbonat wird wie bei kaustischer Soda (siehe unten) bestimmt.

D. Kalkschlamm.

Man untersucht den Kalkschlamm (Kalkrückstand) auf kaustisches und kohlensaures Natron, auf Ätzkalk und auf kohlensauren Kalk.

1. Gesamtnatron. Man dampft (zur Zersetzung der unlöslichen Natronverbindungen) mit Zusatz von kohlensaurem Ammon zur Trockne ein, wiederholt dies noch einmal, digeriert mit heißem Wasser, filtriert, wäscht und bestimmt den alkalimetrischen Titer des Filtrates. Das Natron kann ursprünglich teils als Na OH, teils als Na_2CO_3 vorhanden gewesen sein und wird am besten als Na_2O (0,03105 g pro Kubikzentimeter Normalsäure) ausgedrückt.

2. Ätzkalk. Man titriert mit Normalsalzsäure und Phenolphtalein nach S. 86 u. 430. Von dem Resultate muß man noch den in No. 1 gefundenen Betrag abziehen, soweit dieser Na OH bedeutet. Man wird keinen merklichen Fehler begehen, wenn man dafür die Hälfte des Betrages von No. 1 ansetzt.

3. Calciumkarbonat. Man ermittelt den Gesamtkalk durch Titrieren mit Säure und Methylorange oder Lackmustinktur und zieht hiervon den unter 2. gefundenen Ätzkalk ab.

---

[1]) Vergl. Lunge, Zsch. angew. Ch. 1890, 300.

IV. Elektrolytische Alkalilaugen.

Es ist kaum nötig zu sagen, daß die Methoden in diesem Falle die gleichen sind, ob es sich um Kali- oder Natronlaugen handelt, soweit es den Betrieb betrifft. Bei Endprodukten wird im Falle von Kalilauge natürlich eine Bestimmung des Kaliumgehaltes nach den in dem Kapitel „Kalisalze“ anzuführenden Methoden erforderlich sein. Der Einfachheit wegen werden wir im folgenden die Worte Natriumkarbonat, Ätznatron, Chlornatrium etc. brauchen, wobei also stets die betreffenden Kaliumverbindungen mit verstanden sind.

In den Laugen von der Elektrolyse des Chlornatriuns können im wesentlichen enthalten sein: Natriumhydrat, Natriumkarbonat, Natriumchlorid, Natriumhypochlorit, Natriumchlorat.

Das sind aber ganz dieselben Bestandteile, welche in „Eau de Javel“, der käuflichen Bleichlauge mit Natrongrundlage, enthalten sind, wenn auch in ganz anderen Verhältnissen; daher können auch dieselben analytischen Methoden dafür angewendet werden, wie sie in dem betreffenden Abschnitte (S. 516 ff.) zu finden sind.

V. Schmelzsoda der Zellstofffabriken.

Hierunter versteht man (vgl. Zsch. angew. Ch. 1901, S. 1102) das Produkt, welches bei dem „Sulfatverfahren“ zur Herstellung von Zellstoff aus Holz oder Stroh entsteht, indem die alkalischen Kochlaugen unter Zusatz von Natriumsulfat zur Trockne eingedampft und kalziniert werden. Dieses Produkt enthält neben geringen, für den Prozeß unwesentlichen und daher meist nicht bestimmten Mengen von Chlornatrium, Eisen, Kalk, Magnesia und Tonerde hauptsächlich folgende Natriumverbindungen: Das Karbonat, Hydroxyd, Silikat, Sulfid, Sulfit und Sulfat. Behufs richtiger Führung des Kochprozesses ist die Kenntnis der Zusammensetzung der Schmelzsoda und eventuell deren Korrektion durch Ausscheidung der einen oder Zusatz anderer Bestandteile unbedingt erforderlich. Man hat früher die Schmelzsoda in derselben Weise untersucht, wie der Verfasser es für die Rohsoda des Leblanc-Verfahrens vorgeschrieben hatte. Dieses Material stimmt allerdings in qualitativer Beziehung mit der Schmelzsoda der Zellstofffabriken ziemlich überein, ist aber in Bezug auf das Mengenverhältnis der Bestandteile ganz und gar verschieden von der letzteren. Bekanntlich besteht die wäßrige Lösung der Leblanc-Rohsoda ganz vorwiegend aus Karbonat, mit ziemlich viel Hydrat, ein wenig Sulfat, sehr wenig Sulfid und noch weniger

Sulfit, Silikat und Aluminat (die Cyanverbindungen etc. können wir hier übergehen). Die Schmelzsoda dagegen enthält sehr große Mengen von Sulfid und ebenso ganz bedeutende Mengen von Silikat, vor allem, wenn sie aus Strohstofffabriken stammt. Daher können die für Leblanc-Soda ausgearbeiteten Verfahren, die bei der äußerst geringen Menge von Sulfid und Silikat vollkommen genügend genau für diesen Zweck sind, nicht ohne weiteres für Schmelzsoda angewendet werden und geben in der Tat leicht ganz und gar irreführende Ergebnisse, wie Lunge und Lohöfer in Zsch. f. angew. Ch. 1901, 1125 nachgewiesen haben. Insbesondere ist die Trennung von Karbonat und Hydrat durch Chlorbaryum bei Gegenwart von Silikat ganz unmöglich. Aus einer Natriummetasilikatlösung wird die Kieselsäure auch bei größtem Überschusse nur teilweise ausgefällt (50—60 Proz.). Auf Grund ihrer Untersuchungen, die a. a. O. ausführlich wiedergegeben sind, arbeiteten die Obigen folgendes Verfahren zur Analyse der Schmelzsoda auf ihre wesentlichen Bestandteile aus.

Man löst 50 g eines gepulverten Durchschnittsmusters durch längeres Schütteln mit etwa 500 ccm kohlensäure- und luftfreiem Wasser von etwa 45° in verschlossenem Literkolben und verdünnt bis zur Marke, also auf 1000 ccm.

1. Unlösliches wird in bekannter Weise wie bei Rohsoda bestimmt.

2. Alkalinität. 20 ccm = 1 g Substanz werden mit Normalsalzsäure und Phenolphtalein auf farblos und dann weiter mit Methylorange auf rosa titriert. An beiden Umschlagspunkten wird abgelesen. Die ganze Titration muß natürlich in der Kälte (am besten nicht viel über 0°, vgl. S. 87 u. 436) geschehen. Die anfangs farblose Flüssigkeit, welche noch beim Umschlage des Phenolphtaleins nur ganz schwach gelblich ist, nimmt bei weiterem Säurezusatz eine stärkere Gelbfärbung unter milchiger Schwefelausscheidung an, doch ist der Umschlag der Methylorangefärbung immer noch sehr scharf wahrnehmbar.

3. Sulfid + Sulfit, 20 ccm = 1 g Substanz werden mit luftfreiem Wasser auf ca. 200 ccm verdünnt, mit Essigsäure angesäuert und mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung und Stärke rasch auf blau titriert. Um das Sulfid für sich zu finden, wird der in No. 4 gefundene Betrag abgezogen.

4. Sulfit. Aus 100 ccm Lösung wird mit alkalischer Zinklösung (hergestellt durch Versetzen einer Lösung von Zinkacetat mit soviel Natronlauge, daß der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder auflöst) das Schwefelnatrium gefällt, das Ganze auf 250 ccm gebracht und durch ein trockenes Filter filtriert. Je 50 ccm des Filtrates (= 1 g Substanz) werden mit Essigsäure angesäuert und mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung und Stärke auf blau titriert, wodurch die dem Natriumsulfit entsprechende Jodmenge erhalten wird.

5. Silikat. 20 ccm werden mit Salzsäure zur Trockne eingedampft und die Kieselsäure in gewöhnlicher Weise gewichtsanalytisch bestimmt. 1 Gewichtsteil $SiO_2 = 2{,}033$ Gewichtsteile Na_2SiO_3. Der Zusatz der Salzsäure geschieht bei möglichster Abhaltung von Luft, am besten in einem Kohlensäurestrome, um eine genaue Bestimmung des Natriumsulfates aus dem Filtrat zu ermöglichen. (Vermeidung einer Oxydation von H_2S und SO_2.)

6. Sulfat wird durch Fällung mit Chlorbaryum in dem salzsauren Filtrat von der Kieselsäure bestimmt. Dies fällt nur dann genau aus, wenn beim Ansäuern (Bestimmung 5) eine Oxydation des Sulfids und Sulfits vermieden ist. Auch bei Gegenwart größerer Mengen von Thiosulfat liefert diese Bestimmung keine genauen Resultate[1]), doch hat diese Tatsache für die Analyse der Zellstoffschmelzsoda keine Bedeutung, da in frischer Schmelzsoda kein Thiosulfat vorhanden sein kann.

Die Berechnung der Bestandteile wird bei der Ausführung durch Umrechnung in die Gewichtsteile der einzelnen Komponenten sehr umständlich und zeitraubend. Viel einfacher ist es, Äquivalente der Normallösungen direkt miteinander in Beziehung zu bringen. Am besten wird dies durch die folgende, wirklich ausgeführte Analyse und deren Berechnung erkenntlich.

1. Unlösliches.

   a) 10,0039 g Schmelze gaben 1,0836 g Rückstand,
   b) 10,0000 g - - 1,0805 g -

   Gewicht des Rückstandes nach dem Glühen:

   a) 1,0000 g, folglich 0,0836 g Kohle,
   b) 0,9904 g, - 0,0901 g -

2. Alkalinität in ccm $^1/_5$ N.-HCl

   mit Phenolphtalein 49,39; 49,33; im Mittel 49,36 ccm,
   - Methylorange 76,74; 76,74; - - 76,74 -

3. $Na_2S + Na_2SO_3$.

   40,23 ccm $^1/_{10}$ N.-J.
   40,27 - $^1/_{10}$ N.-J. } Im Mittel 40,25 ccm $^1/_{10}$ N.-J.

4. Na_2SO_3.

   0,40 ccm $^1/_{10}$ N.-J.
   0,40 - $^1/_{10}$ N.-J. } Im Mittel 0,40 ccm $^1/_{10}$ N.-J.

---

[1]) Richardson und Aykroyd, Journal of the Society of Chemical Industry 1896, 171. 36th. Ann. Rep. on Alkali etc. Works 1899, 47. Dobbin, Journal of the Society of Chemical Industry 1891, 218.

5. Na_2SiO_3.

0,0699 g SiO_2
0,0701 g SiO_2 } Im Mittel 0,0700 g SiO_2.

6. Na_2SO_4.

0,0536 g $BaSO_4$
0,0534 g $BaSO_4$ } Im Mittel 0,0535 g $BaSO_4$.

Berechnung.

1 ccm $^1/_5$ N.-HCl entspricht 0,0106 g Na_2CO_3 und 0,0080 g NaOH,
1 - $^1/_{10}$ N.-J. - 0,0039 g Na_2S - 0,0063 g Na_2SO_3.
1 g SiO_2 - 2,028 g Na_2SiO_3.
1 g Na_2SiO_3 - 81,63 ccm $^1/_5$ N.-HCl.
1 g $BaSO_4$ - 0,6089 g Na_2SO_4.

Durch $^1/_5$ N.-HCl und Methylorange = 76,74 ccm wurden angezeigt:

$$Na_2CO_3 + NaOH + Na_2SiO_3 + Na_2S + {}^1/_2 Na_2SO_3.$$

Durch $^1/_5$ N.-HCl und Phenolphtalein = 49,36 ccm:

$$NaOH + Na_2SiO_3 + {}^1/_2 Na_2S + {}^1/_2 Na_2CO_3.$$

$[76{,}74 - 0{,}10 \text{ (für } {}^1/_2 Na_2SO_3)] - 49{,}36 = 27{,}28$ ccm $^1/_5$ N.-HCl.

$2 \times 27{,}28 = 54{,}56$ ccm $^1/_5$ N.-HCl $= Na_2S + Na_2CO_3$.

40,25 ccm $^1/_{10}$ N.-J.-$Na_2S + Na_2SO_3$

$40{,}25 - 0{,}40 = 39{,}85$ ccm $^1/_{10}$ N.-J. $= Na_2S$,

0,40 ccm $^1/_{10}$ N.-J. $= Na_2SO_3$.

$$54{,}56 - \frac{39{,}85}{2} = 34{,}64 \text{ ccm } {}^1/_5 \text{ N.-HCl} = Na_2CO_3.$$

$49{,}36 - 27{,}28 = 22{,}08$ ccm $^1/_5$ N.-HCl $= NaOH + Na_2SiO_3$.

In 1 g Schmelzsoda sind demnach:

Na_2CO_3	=	34,64 . 0,0106	= 0,3672 g
Na_2SiO_3	=	0,0700 . 2,028	= 0,1420 g
	(= 11,59 ccm $^1/_5$ N.-HCl)		
NaOH	=	(22,08 — 11,59) . 0,008	= 0,0839 g
Na_2S	=	39,85 . 0,0039	= 0,1554 g
Na_2SO_3	=	0,40 . 0,0063	= 0,0025 g
Na_2SO_4	=	0,0535 . 0,6089	= 0,0326 g
Unlösliches	=	Rückstand : 10	= 0,1081 g
		(davon Kohle	= 0,0086 g)

VI. Die Handelsprodukte der Sodafabrikation.

Die Produkte der verschiedenen Sodafabrikationsverfahren sind: Kalzinierte Soda, Krystallsoda, kaustische Soda, Bikarbonat nebst einigen Mittelprodukten, wie den in Frankreich viel verkauften „sels caustiques", deren Analyse keine Besonderheiten darbietet.

Diese Produkte sind von einigermaßen verschiedener Beschaffenheit, je nach dem angewendeten Fabrikationssystem. So wird z. B. eine (nicht karbonisierte) Leblanc-Soda etwas Ätznatron und Schwefelnatrium enthalten können, was bei der Ammoniaksoda so gut wie unmöglich ist. Dagegen wird die letztere ein wenig Bikarbonat enthalten können, was bei der Leblanc-Soda nicht vorkommt. Die letztere enthält als Hauptverunreinigung (dem Gewicht nach) Sulfat, die Ammoniaksoda Chlorid. Das käufliche Bikarbonat aus der Ammoniaksodafabrikation kann ein wenig Ammoniak enthalten, was bei dem aus Krystallsoda dargestellten nie vorkommt u. s. w. Aber im großen und ganzen sind die Prüfungsmethoden für jedes Einzelfabrikat immer dieselben, gleichviel wie es hergestellt worden ist; sie sollen also auch im folgenden gemeinschaftlich behandelt, und es wird nur in den betreffenden Fällen auf die durch die Fabrikationsmethoden verursachten Eigentümlichkeiten aufmerksam gemacht werden.

Es sei hier noch besonders auf die das Probeziehen betreffenden Regeln hingewiesen (S. 14 ff.).

A. Kalzinierte Soda.

Besteht im wesentlichen aus Natriumkarbonat, Na_2CO_3, und enthält als Verunreinigungen kleine Mengen von anderen Natronsalzen, Tonerde, Eisen, Wasser u. s. w.

Das chemisch reine Natriumkarbonat[1]) enthält 58,53 Proz. Na_2O und 41,47 Proz. CO_2. Spez. Gewicht 2,5; der Schmelzpunkt wird von verschiedenen Forschern verschieden angegeben, nämlich von Carnelly = 814°, von Le Chatelier = 810°, von Victor Meyer = 849° (die frühere Bestimmung von Victor Meyer und Riddle = 1098° hat sich als irrig erwiesen). Beim Schmelzen wird etwas Natriumoxyd gebildet; der Verlust an CO_2 kann bei Gelbglut bis auf $1^1/_2$ Proz. steigen. Bei mäßigem Erhitzen unterhalb des Schmelzpunktes ist der Verlust an CO_2

[1]) Genaueres z. B. in Lunges Sodaind. II, 39 ff.

sehr unbedeutend und wird ganz vermieden, wenn man im Kohlensäurestrom erhitzt oder wenn die Temperatur nicht über 300° gesteigert wird (S. 99).

Die folgenden Tabellen geben die spezifischen Gewichte der Lösungen von reinem Natriumkarbonat mit den ihnen entsprechenden Baumé-Graden und Prozentgehalten, letztere berechnet sowohl auf wasserfreie, wie auf Krystallsoda und außerdem auf die entsprechenden Gewichte von Soda auf die Raumeinheit der Lösung. Die erste Tabelle (bei 15°) ist nach Versuchen Gerlachs von mir berechnet; die zweite (bei 30°) von mir nach eigenen Versuchen berechnet, bezieht sich auf die in der Technik vielfach vorkommenden starken Lösungen, welche bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht bestehen können.

Nach Versuchen von mir (Chem. Ind. 1881, 376) geben diese Tabellen nicht nur den Gehalt an Na_2CO_3 in reinen Natriumkarbonatlösungen, sondern bezeichnen fast ebenso genau auch den Gehalt der gewöhnlichen Rohsodalaugen (samt ihren Verunreinigungen) an Trockensubstanz (vgl. S. 433).

1. Spezifische Gewichte von Lösungen von kohlensaurem Natron bei 15°.

Spez. Gewicht	Baumé	Gew.-Proz.		1 cbm enthält kg	
		Na_2CO_3	Na_2CO_3, 10 aq.	Na_2CO_3	Na_2CO_3, 10 aq.
1·007	1	0·67	1·807	6·8	18·2
1·014	2	1·33	3·587	13·5	36·4
1·022	3	2·09	5·637	21·4	57·6
1·029	4	2·76	7·444	28·4	76·6
1·036	5	3·43	9·251	35·5	95·8
1·045	6	4·29	11·570	44·8	120·9
1·052	7	4·94	13·323	52·0	140·2
1·060	8	5·71	15·400	60·5	163·2
1·067	9	6·37	17·180	68·0	183·3
1·075	10	7·12	19·203	76·5	206·4
1·083	11	7·88	21·252	85·3	230·2
1·091	12	8·62	23.248	94·0	253·6
1·100	13	9·43	25·432	103·7	279·8
1·108	14	10·19	27·482	112·9	304·5
1·116	15	10·95	29·532	122·2	329·6
1·125	16	11·81	31·851	132·9	358·3
1·134	17	12·61	34·009	143 0	385·7
1·142	18	13·16	35·493	150·3	405·3
1·152	19	14·24	38·405	164·1	442·4

2. Gehalt konzentrierter Lösungen von kohlensaurem Natron bei 30°.

Spez. Gewicht	Baumé	Gew.-Proz.		1 Liter enthält Gramm	
		Na_2CO_3	Na_2CO_3, 10 aq.	Na_2CO_3	Na_2CO_3, 10 aq.
1·308	34	27·97	75·48	365·9	987·4
1·297	33	27·06	73·02	351·0	947·1
1·285	32	26·04	70·28	334·6	902·8
1·274	31	25·11	67·76	319·9	863·2
1·263	30	24·18	65·24	305·4	824·1
1·252	29	23·25	62·73	291·1	785·4
1·241	28	22·29	60·15	276·6	746·3
1·231	27	21·42	57·80	263·7	711·5
1·220	26	20·47	55·29	249·7	673·8
1·210	25	19·61	52·91	237·3	640·3
1·200	24	18·76	50·62	225·1	607·4
1·190	23	17·90	48·31	214·0	577·5
1·180	22	17·04	45·97	201·1	542·6
1·171	21	16·27	43·89	190·5	514·0
1·162	20	15·49	41·79	180·0	485·7
1·152	19	14·64	39·51	168·7	455·2
1·142	18	13·79	37·21	157·5	425·0

Ich habe in meinem Taschenbuch (3. Aufl., S. 218—221) eine Tabelle mitgeteilt über den Einfluß der Temperatur auf das spezifische Gewicht der Lösungen von kohlensaurem Natron (für die Temperaturen von 0—100°), woraus M. Liebig[1]) folgende Mittelwerte berechnet hat.

Veränderung des Volumgewichtes von Natriumkarbonat-Lösungen durch Temperaturänderung.
(Annähernde Mittelwerte für ± 1° C.)

Für Temperaturen von					Für spez. Gewicht		
0 bis 30°	30 bis 40°	40 bis 50°	50 bis 70°	70 bis 100°	von	bis	
0·0002	0·0004	0·0004	0·0005	0·0005	1·010	1·050	bei 15°
0·0003	0·0004	0·0004	0·0006	0·0005	1·060	1·070	
0·0004	0·0004	0·0004	0·0006	0·0006	1·080	1·110	
0·0004	0·0004	0·0005	0·0006	0·0006	1·120	1·170	
0·0004	0·0004	0·0006	0·0007	0·0007	1·180	1·200	
0·0005	0·0004	0·0005	0·0007	0·0007	1·210	1·240	
—	0·0005	0·0005	0·0007	0·0007	1·241	1·252	bei 30°
—	0·0005	0·0005	0·0006	0·0008	1·263	1.285	

[1]) Post, Chem.-techn. Analyse, 2. Aufl., I, 795.

Die chemische Untersuchung der Handelssoda umfaßt in den meisten Fällen nur die Ermittelung ihres alkalimetrischen Gehaltes oder Titers; ausnahmsweise und jedenfalls von Zeit zu Zeit zur Kontrolle wird auch eine vollständige Analyse angestellt.

1. Bestimmung des Titers der Soda. Nach meinem Taschenbuche, also nach der Vereinbarung der deutschen Sodafabrikanten, wird wie folgt verfahren.

Der alkalimetrische Gehalt wird stets nach dem Glühen bestimmt und für den geglühten (trockenen) Zustand angegeben; dies ist der eigentlich maßgebende Titer. Zur Analyse werden 2,6502 g abgewogen, aufgelöst und ohne Filtration titriert; jedes ccm Normalsäure zeigt 2 Proz. Na_2CO_3 an[1]).

Als Normalsäure wendet man Salzsäure an, die im Liter 36,46 g HCl enthält und auf chemisch reines Natriumkarbonat gestellt, sowie mit Silbernitrat kontrolliert ist; vgl. S. 102. Als Indikator kann man Lackmustinktur oder Phenolphtalein mit längerem Kochen benutzen; aber weitaus bequemer und tatsächlich genauer Methylorange in der Kälte; vgl. S. 72 u. 76.

Manche ziehen vor, wie folgt zu verfahren. 26,502 g Soda werden in einem kleinen Becherglase genau abgewogen und in einem größeren Becherglase unter Kochen in Wasser gelöst. Man bringt alsdann die Flüssigkeit samt den geringen Mengen von Unlöslichem in einen 500 ccm-Kolben, füllt zur Marke auf, schüttelt um, filtriert (wenn nötig) durch ein mit einem Uhrglase bedecktes Faltenfilter und titriert 50 ccm des Filtrates unter Zusatz von Methylorange mit $^1/_1$ N.-Salzsäure. Man wird bei 98er Soda 49 ccm $^1/_1$ N.-Salzsäure gebrauchen (1 ccm = 2 Proz. Soda). Wie man sieht, wird in diesem Falle der Titer der Soda mit Ausschluß des in Wasser Unlöslichen ermittelt (englisches Verfahren), während bei der erstgenannten Titrationsmethode das Unlösliche (kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia, Eisenoxyd etc.) im Titer mitzählt (deutsches Verfahren). Einen sehr wesentlichen Unterschied bedeutet dies nicht, wenigstens nicht bei der Ammoniaksoda, deren Gesamtunlösliches (also mit Einschluß von auf den Titer gar nicht wirkenden Bestandteilen, wie Sand, Kohle etc.) nicht über $^1/_4$ Proz. zu betragen pflegt.

Natürlich muß man sich überzeugen, daß der Halbliterkolben bis zur Marke genau 10 Pipettenfüllungen enthält. Da aber auch dann immer nur eine Pipette auf einen bestimmten Kolben paßt, und ferner

---

[1]) Wenn man, was doch mittels der S. 59 beschriebenen Vorrichtungen sehr leicht ist, bei den in $^1/_{10}$ ccm geteilten 50 ccm-Büretten auf $^1/_{40}$ ccm abliest, so kann der Ablesungsfehler 0,05 Proz. Na_2CO_3 nicht überschreiten.

auch bei aller Vorsicht die Pipetten nicht immer ganz genau dieselbe Menge von Flüssigkeit abliefern, so haben eben die deutschen Sodafabriken die im Eingange gegebene Vorschrift bevorzugt, wonach je 2,652 g Soda abgewogen und direkt austitriert werden. Will man die Lösung (nach der englischen Methode) filtriert titrieren, so steht dem ja nichts im Wege[1]).

Es handelt sich nun weiter darum, wie das Ergebnis der Titrierung, also die „Grädigkeit" der Soda, ausgedrückt werden soll[2]). In Deutschland bedeuten die „Grade" Prozente von Natriumkarbonat, was dann auf die kaustische Soda mit ausgedehnt wird, so daß bei dieser z. B. bis 128° vorkommen kann. Dies ist bei kaustischer Soda schon darum nicht rationell, weil man nach Graden einer Substanz zählt, die in diesem Falle als eine Verunreinigung anzusehen ist, ist aber eben Handelsgebrauch. Viel rationeller ist die von Gay-Lussac vorgeschlagene Bezeichnung nach Graden von „nutzbarem" Natron (englisch: avaible soda), worunter man alles versteht, was auf die Normalsäure wirkt, also Hydrat, Karbonat, Silikat, Aluminat. Chemisch reine Soda würde also 58,53 solche Grade zeigen. Man nennt diese Bezeichnung gewöhnlich englische Grade, weil sie in England allgemein angenommen ist, leider aber nur nominell. In Wirklichkeit werden dort die Grade höher angegeben, bestenfalls unter Annahme des Äquivalents für $Na_2CO_3 = 54$ (statt 53,05), wie bei den Newcastler Graden; leider aber im wichtigsten Zentrum der englischen Sodafabrikation nach dem noch höhere Grade zeigenden „Liverpool test", für den gar keine Tabelle aufzustellen ist, weil er von den Handelschemikern ganz willkürlich ausgeführt wird. Trotz aller Versuche zur Abstellung dieses schweren, im vermeintlichen Interesse der westenglischen Fabrikanten und Händler liegenden Übelstandes besteht er noch ungeschwächt fort[3]).

In Frankreich und Belgien bezeichnet man die Soda (auch Pottasche, Baryt etc.) aller Arten in einer den Gay-Lussac-Graden analogen Weise, nämlich allgemein nach ihrem titrimetrischen Werte, ohne Rücksicht auf die spezielle Form des Alkalis (ob NaOH, Na_2CO_3, K_2CO_3 etc.), aber auf einer anderen Grundlage, nämlich der von Descroizilles angegebenen. Die französischen Grade bedeuten die Menge von Schwefelsäuremonohydrat (H_2SO_4), welche von 100 Tl. der betreffenden Soda neutralisiert werden. Da nun 10 g chemisch reiner Soda äquivalent sind 9,245 g H_2SO_4, so stellen sich die französischen Chemiker die „Descroizilles-Schwefelsäure" so, daß genau 5 g chemisch reine

[1]) Vgl. über diese Frage Lunges Sodaindustrie II, 87 und am Schlusse dieses Abschnittes bei „Unlösliches".

[2]) Näheres darüber in Lunges Sodaindustrie II, 91.

[3]) Vgl. außer Lunge II, 91 namentlich auch ebend. III, 689.

Soda durch 92,45 „halbe Kubikzentimeter“ (sogenannte „Divisions“) Säure neutralisiert werden, demzufolge also letztere genau 100 g reine H_2SO_4 im Liter enthält. Zur Herstellung dieser „Descroizilles-Schwefelsäure“ mengt man 50 l Wasser mit ca. 3150 ccm konzentrierter Schwefelsäure und prüft wie S. 102 angegeben.

Die a. S. 460 folgende Tabelle läßt das Verhältnis der deutschen, englischen und französischen Grade zueinander erkennen; wie kaum gesagt zu werden braucht, gilt sie auch für kaustische Soda und andere Produkte der Sodafabrikation.

Zur Untersuchung der Soda macht Böckmann noch die folgenden Bemerkungen:

„Von 10 Reklamationen, welche eine Sodafabrik im Laufe der Jahre erhält, sind gewiß 9 darauf zurückzuführen, daß mit der Chemie wenig vertraute Klienten die natürlich stets vollkommen wasserfrei bezogene Soda[1]) wochen- oder monatelang in offenen Fässern oder Säcken und vielleicht noch in der dampfgeschwängerten Atmosphäre einer Seifenfabrik u. dgl. stehen ließen und alsdann bei vorgenommener Titration einen total ungenügenden Titer entdeckten. Soda zieht an offener Luft relativ rasch und bis zu etwa 10 Proz. Feuchtigkeit im Laufe der Zeit an. Diese Feuchtigkeit ist natürlich der Soda ebensowenig eigentümlich, als sie etwa einen ursprünglichen Bestandteil des Schießpulvers ausmacht. Und wenn man bei letzterem deshalb allgemein von trockener resp. zuvor getrockneter Substanz ausgeht, so ist das Gleiche bei der Analyse der Soda ebenso geboten.“

„Es ist deshalb nur zu bedauern, daß immer noch manche Handelschemiker etc. bei ihren Sodaanalysen, wo es sich meistens um eine von einem chemischen Laien gemachte Reklamation infolge dieser Wasseranziehung handeln wird, nur die Zusammensetzung der feuchten Substanz angeben. Man dürfte von seiten der Technik wohl erwarten, daß zum mindesten nebenbei die auf trockene Substanz berechnete Zusammensetzung und das für den Praktiker Wichtigste, der Titer der trockenen Substanz, angegeben würde. Die Handelschemiker etc. würden durch dieses kleine und billige Entgegenkommen den Sodachemikern den Ärger ersparen, alle paar Wochen einem Reklamanten über die wasseranziehende Eigenschaft der Soda einen mündlichen oder schriftlichen Vortrag halten zu müssen. Denn die Analysen des Handelschemikers bestärken ihn ja gerade darin, daß der von ihm selbst gefundene Sodagehalt der richtige, der vom Fabrikchemiker resp. von der Fabrik angegebene der unrichtige war.“

---

[1]) Soda, wie sie bei richtiger Behandlung aus den Kalzinier- oder Trockenöfen kommt und verpackt wird, zeigt einen Glühverlust von stets unter 0,1 Proz.

Gay-Lussacs Grade Proz. Na_2O	Deutsche Grade Proz. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	Gay-Lussacs Grade Proz. Na_2O	Deutsche Grade Proz. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	Gay-Lussacs Grade Proz. Na_2O	Deutsche Grade Proz. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade
0·5	0·85	0·51	0·79	26·5	45·31	26·85	41·88	52·5	89·76	53·19	82·98
1	1·81	1·01	1·58	27	46·17	27·35	42·67	53	90·61	53·70	83·77
1·5	2·56	1·52	2·37	27·5	47·02	27·86	43·46	53·5	91·47	54·20	84·56
2	3·42	2·03	3·16	28	47·88	28·36	44·25	54	92·32	54·71	85·35
2·5	4·27	2·54	3·95	28·5	48·73	28·87	45·04	54·5	93·18	55·22	86·14
3	5·13	3·04	4·74	29	49·59	29·38	45·83	55	94·03	55·72	86·93
3·5	5·98	3·55	5·53	29·5	50·44	29·89	46·62	55·5	94·89	56·23	87·72
4	6·84	4·05	6·32	30	51·29	30·39	47·42	56	95·74	56·74	88·52
4·5	7·69	4·56	7·11	30·5	52·14	30·90	48·21	56 5	96·60	57·24	89·31
5	8·55	5·06	7·90	31	53·00	31·41	49·00	57	97·45	57·75	90·10
5·5	9·40	5·57	8·69	31·5	53·85	31·91	49·79	57·5	98·31	58·26	90·89
6	10·26	6·08	9·48	32	54·71	32·42	50·88	58	99·16	58·76	91·68
6·5	11·11	6·59	10·27	32·5	55·56	32·92	51·87	58·5	100·02	59·27	92·47
7	11·97	7·09	11·06	33	56·42	33·43	52·16	59	100·87	59·77	93·26
7·5	12·82	7·60	11·85	33·5	57·27	33·94	52·95	59·5	101·73	60·28	94·05
8	13·68	8·10	12·64	34	58·13	34·44	53·74	60	102·58	60·79	94·84
8·5	14·53	8·61	13·43	34·5	58·98	34·95	54·53	60 5	103·44	61·30	95·63
9	15·39	9·12	14·22	35	59·84	35·46	55·32	61	104·30	61·80	96·42
9·5	16·24	9·63	15 01	35·5	60·69	35·96	56·11	61·5	105·15	62·31	97·21
10	17·10	10·13	15·81	36	61·55	36·47	56·90	62	106 01	62·82	98·00
10·5	17·95	10·64	16·60	36·5	62·40	36·98	57·69	62·5	106·86	63·32	98·79
11	18·81	11·14	17·39	37	63·26	37·48	58·48	63	107·72	63 83	99·58
11·5	19·66	11·65	18·18	37·5	64·11	37·98	59·27	63·5	108·57	64·33	100·37
12	20·52	12·17	18·97	38	64·97	38·50	60·06	64	109·43	64·84	101·16
12·5	21·37	12·68	19·76	38 5	65·82	39·00	60·85	64·5	110·28	65·35	101·95
13	22·23	13·17	20·55	39	66·68	39·51	61·64	65	111·14	65·85	102·74
13·5	23·08	13·68	21·34	39·5	67·53	40·02	62·43	65·5	111 99	66·36	103·53
14	23·94	14·18	22·13	40	68·39	40·52	63·22	66	112·85	66·87	104·32
14·5	24·79	14·69	22·92	40·5	69·24	41·03	64·01	66·5	113·70	67·37	105·11
15	25·65	15·19	23·71	41	70·10	41·54	64·81	67	114·56	67·88	105·90
15·5	26·50	15·70	24·50	41·5	70·95	42·04	65·60	67·5	115·41	68·39	106·69
16	27·36	16·21	25·29	42	71·81	42·55	66·39	68	116·27	68·89	107·48
16·5	28·21	16·73	26·08	42·5	72·66	43·06	67·18	68·5	117·12	69·40	108·27
17	29·07	17·22	26·87	43	73·52	43·57	67·97	69	117·98	69·91	109·06
17·5	29·92	17·73	27·66	43·5	74·37	44·07	68·76	69·5	118·83	70·41	109·85
18	30·78	18·23	28·45	44	75·23	44·58	69·55	70	119·69	70·92	110·64
18·5	31·63	18·74	29·24	44·5	76·08	45·08	70·34	70·5	120·53	71·43	111·43
19	32·49	19·25	30·02	45	76·94	45·59	71·13	71	121·39	71·93	112·23
19·5	33·34	19·76	30·82	45·5	77·80	46·10	71·92	71·5	122·24	72·44	113·02
20	34·20	20·26	31·61	46	78·66	46·60	72·71	72	123·10	72·95	113·81
20·5	35·05	20·77	32·40	46·5	79 51	47·11	73·50	72·5	123·95	73·45	114·60
21	35·91	21·27	33·19	47	80·37	47·62	74·29	73	124·81	73·96	115·39
21·5	36·76	21·78	33·98	47·5	81·22	48·12	75·08	73·5	125·66	74·47	116·18
22	37·62	22·29	34·77	48	82·07	48·63	75·87	74	126·52	74·97	116·97
22·5	38·47	22·80	35·56	48·5	82·93	49·14	76·66	74·5	127·37	75·48	117·76
23	39·33	23·30	36·35	49	83·78	49·64	77·45	75	128·23	75·99	118·55
23·5	40·18	23·81	37·14	49·5	84·64	50·15	78·24	75·5	129·08	76·49	119·34
24	41·04	24·31	37·93	50	85·48	50·66	79·03	76	129·94	77·00	120·13
24·5	41·89	24·82	38·72	50·5	86·34	51·16	79·82	76·5	130·79	77·51	120·92
25	42·75	25·32	39·51	51	87·19	51·67	80·61	77	131·65	78·01	121·71
25·5	43·60	25·83	40·30	51·5	88·05	52·18	81·40	77·5	132·50	78·52	122·50
26	44·46	26·34	41·09	52	88·90	52·68	82·19				

Die gewöhnlichen Prüfungen der Soda. Hierher gehören neben der schon besprochenen Ermittelung des Titers die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, der Klarheit der Lösung, des Feinheitsgrades der Mahlung, des in Wasser Unlöslichen (nebst Eisenoxyd), des Kochsalzes und schwefelsauren Natrons[1]).

„a) Das spezifische Gewicht (besser als Dichte zu bezeichnen. G. L.). Hierunter ist nicht etwa das eigentliche spezifische Gewicht zu verstehen, wie es im Pyknometer ermittelt wird, nachdem alle Zwischenräume der Soda durch eine sie nicht lösende Flüssigkeit (wie Benzol) ausgefüllt sind. Diese Ermittelung hätte absolut keinen praktischen Wert, denn alle Sodasorten der verschiedensten Herstellungsweise würden hierbei so ziemlich das gleiche spezifische Gewicht ergeben, da die geringen Verunreinigungen mit ihren ohnehin von der Soda nur wenig differierenden spezifischen Gewichten (reine Soda rund 2,5, Sulfat 2,6, Kochsalz 2,1) keinen großen Einfluß hierbei auszuüben vermögen."

„Es kommt dem Praktiker aber gerade darauf an, einen Zahlenausdruck für die je nach der vorhergegangenen Behandlung mehr oder weniger voluminöse oder dichte Beschaffenheit der betreffenden Sodasorte zu erhalten. Hierzu ist einzig und allein die Ermittelung des kubischen Gewichtes, d. h. der in einem Raume von genau bekanntem Inhalt eng zusammengeschichteten Gewichtsmenge Soda brauchbar."

„Ich benutze zu dieser spezifischen (oder strenger kubischen) Gewichtsbestimmung dicke runde, durch Absprengen des oberen Teiles von Präparatenfläschchen u. dgl. leicht herzustellende Gläser[2]), welche durch entsprechendes Abschleifen möglichst genau 100 ccm fassen. Letzterer Inhalt ist selbstverständlich keineswegs Bedingung — das Glas mag auch 95 oder 105 ccm fassen —, sondern nur behufs glatter Rechnung wünschenswert, wobei man eine zwischen 99,5 und 100,5 variierende Kapazität des Glases ohne Not zu rund 100 annehmen kann[3]). Den Inhalt des Glases ermittelt man vor seinem ersten Gebrauche, indem man es in bekannter Weise bis auf 0,1 ccm genau ausmißt. Außerdem wägt man das Glas auf 0,1 g genau und bemerkt beide Zahlen ein für allemal auf dem Glase. In Ermangelung eines solchen abgeschliffenen, dickwandigen, von einer Apparatenhandlung bezogenen Glases kann man

[1]) a bis d nach Böckmann.

[2]) „Auf meine Veranlassung liefert C. Desaga, Heidelberg, solche Gläser für kubische Gewichtsbestimmungen zu ungefähren obigen Dimensionen und mit einer Kapazität von möglichst genau 100 ccm zu ca. M. 1,50 pro Stück."

[3]) „Angenommen, eine Soda habe in diesem Glase 102 g gewogen, so ist ihr kubisches Gewicht 1,02, 1,02, 1,01, wenn die Kapazität zu 99,5, 100,0 und 100,5 angenommen wird. Man sieht also, daß ein Spielraum von ± 0,5 ccm bei diesen 100 ccm-Gläsern gestattet ist."

selbstverständlich, wie schon erwähnt, den Hals eines geeigneten starkwandigen Fläschchens absprengen und letzteres verwenden. Auch ein in seinen Dimensionen geeignetes dickwandiges, kleines Becherglas (ohne Ausguß) genügt im Notfalle, obwohl es allerdings auch leichter zerbrechlich ist."

„Die zu untersuchende gemahlene und wasserfreie Soda wird nun in etwa 6 einzelnen Portionen eingetragen, indem man jedesmal das Glas längere Zeit auf den Tisch aufstößt, um auf diese Weise ein möglichst dichtes Einfüllen der Soda zu bewerkstelligen. Schließlich streicht man mit einer kleinen Glasplatte die über den Rand des Glases hervorragende Soda ab und wägt auf einer noch 0,1 g angebenden Wage. Die erhaltenen kubischen Gewichtszahlen gibt man auf 2 Dezimalen an. Die Resultate stimmen untereinander mit einer Differenz von höchstens 2 Stellen in der zweiten Dezimale (wobei man noch nicht einmal allzu ängstlich auf 0,1 g genau abzuwägen braucht)."

„Hinsichtlich des kubischen Gewichtes kann man drei Arten von Soda unterscheiden: leichte (kubisches Gewicht von ca. 0,8—1,0), mittelschwere (etwa 1,0—1,25) und schwere (ca. 1,25—1,50)."

„Es sei hier nochmals betont, daß man gut übereinstimmende Zahlen bei dieser Bestimmungsmethode nur dann erhält, wenn man die Soda in einer Reihe einzelner (nicht zu großer) Portionen einfüllt und vor jedem neuen Einfüllen so lange durch fortwährendes Aufstoßen des Glases auf die Tischplatte den Inhalt des Glases derart zusammengerüttelt hat, daß beispielsweise ein Fingernagel keinen Eindruck mehr in der Masse hinterläßt."

„Ganz andere, aber unter sich ebenfalls wieder recht gut stimmende und deshalb im praktischen Betrieb ebenfalls verwendbare Zahlen erhält man, wenn man umgekehrt, statt die Soda so fest als möglich in das Gefäß einzurütteln, sie ohne allen Druck und ohne alle Berührung des Gefäßes beim Einfüllen in letzteres, dessen genauer Inhalt bekannt ist, gibt. Diese Methode eignet sich mehr für eine an Ort und Stelle (im Verpackungsraume) vorzunehmende empirische Probe. Man füllt beispielsweise in ein Kästchen von vollkommen ausgetrocknetem Holze und von den genauen lichten Dimensionen $40 \times 25 \times 20$, also entsprechend einem möglichst genauen Inhalte von 20 Liter mittels einer reinen hölzernen Schaufel die betreffende Soda ein, indem man dabei auf das sorgfältigste ein Berühren des Kästchens mit den Händen oder Füßen oder mit der Schaufel vermeidet. Man streicht vorsichtig mit einem geraden Stück Holz ab, wägt und findet durch Multiplikation mit 50 das Kubikmetergewicht der Soda."

„b) Die Klarheit der Lösung ermittelt man, indem man 25 g Soda in $^1/_2$ l warmem Wasser in einem Becherglase auflöst und die er-

haltene, etwas abgekühlte Lösung mit einer in gleicher Weise bereiteten Normallösung vergleicht."

„Die Ammoniaksoda gibt vermöge ihrer großen Reinheit relativ sehr klare Lösungen, was für Farbenfabriken u. dgl. besonders angenehm ist. Selbstverständlich kann man aber von einem minimale Verunreinigungen stets enthaltenden Handelsprodukte, wie es die Soda ist, keine ideale „Blanklöslichkeit" verlangen."

„c) Der Feinheitsgrad der Mahlung wird nur bei ganz schwerer Soda, welche einen der wachsenden Schwere (und Schmelzbarkeit) entsprechend steigenden Gehalt an gröberen Körnern aufweisen wird, bestimmt und auch hier in der Regel nur dann, wenn man Ursache hat, in die genügend feine Mahlung Zweifel zu setzen. Auf einem größeren Siebe von etwa 35 cm Durchmesser und von 2 mm Maschenweite werden 1000—1500 g der betreffenden Soda durchgesiebt und die auf dem Siebe verbleibenden gröberen Körner gewogen. Man soll hierbei nicht über 5 Proz. der Soda als Siebrückstand finden."

„d) Das in Wasser Unlösliche. Man wägt 50 g (oder bei sehr wenig Unlöslichem 100 g) in einem größeren Becherglase auf einer noch 0,1 g anzeigenden Wage ab, setzt unter beständigem, gelindem Umschwenken (damit sich keine zusammenhängenden und alsdann schwer löslichen Klumpen bilden) eine zum Lösen genügende Menge warmen Wassers hinzu und läßt $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde auf dem Dampftrockenschranke oder dgl. absetzen. Oft kann man dann, falls das Unlösliche sich vollkommen abgelagert hat, den größten Teil der darüberstehenden Flüssigkeit abhebern oder vorsichtig abgießen. Man filtriert auf ein Filter, das mit einem zweiten Filter genau tariert ist, und wäscht gründlich mit heißem Wasser aus, worauf man die beiden Filter im Trockenschranke trocknet."

„Zur Bestimmung des im Unlöslichen enthaltenen Eisenoxydes befeuchtet man das gewogene trockene Filter wieder mit Wasser und löst das Eisenoxyd auf dem Filter mit warmer Salzsäure. Im Filtrate fällt man wieder mit Ammoniak, löst den neu entstandenen, abfiltrierten Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) und titriert nach Reduktion mit Zink mit Chamäleonlösung. (Das direkte Titrieren der salzsauren, reduzierten und sehr stark mit Wasser verdünnten Lösung unter Zusatz von einigen Kubikzentimetern Mangansulfatlösung gibt weniger scharfe Endreaktion.)"

e) Kochsalz. 2 g Ammoniaksoda resp. 5 g Leblanc-Soda werden mit Salpetersäure so lange neutralisiert, bis empfindliches Lackmuspapier eine noch schwach alkalische oder eine gerade neutrale Reaktion zeigt. Alsdann färbt man mit Chromatlösung und titriert mit Silberlösung, nach S. 140 oder in der sauren Lösung nach Volhard S. 141.

f) Sulfat. 5 resp. 10 g Soda werden in Salzsäure gelöst und das heiße Filtrat wird mit heißer Chlorbaryumlösung gefällt.

Die vollständige Analyse der Soda. Zu den schon erwähnten Prüfungen und Bestimmungen kommt hier noch die Bestimmung der näheren Bestandteile des in Wasser Unlöslichen (außer Eisenoxyd noch Sand und Kohle, Tonerde, kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia), von Bikarbonat, Ätznatron, Schwefelnatrium, schwefligsaurem Natron, kieselsaurem Natron und Tonerdenatron[1]). Hiervon finden sich die letztgenannten vier Verbindungen nur in Leblanc-Soda. Außerdem wird man bei Soda, die nicht am Orte ihrer Erzeugung selbst untersucht wird, und die also durch Lagern an freier Luft Wasser angezogen haben kann, letzteres zu bestimmen haben, was durch Trocknen im Exsikkator über konz. Schwefelsäure, oder sicherer durch halbstündiges Erhitzen bei 300°, oder durch schwaches Glühen geschehen kann (vgl. S. 99 u. 455).

Vor Ausführung der einzelnen Bestimmungen wird man sich namentlich vergewissern, ob Ätznatron, Schwefelnatrium und schwefligsaures Natron überhaupt vorhanden sind. Etwas Sodalösung wird bei Luftabschluß mit Chlorbaryum im Überschuß gefällt und geprüft, ob das Filtrat empfindliches Lackmuspapier bläut (Ätznatron). Eine weitere Portion Sodalösung wird mit einer alkalischen Lösung von Nitroprussidnatrium oder mit Bleipapier auf Schwefelnatrium, und eine dritte nach Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Stärkekleister auf Entfärbung von verdünnter Jodlösung (schwefligsaures Natron) geprüft.

100 g Soda werden in einem großen Becherglase unter beständigem Umschwenken mit warmem Wasser bis zur Lösung versetzt, an einem warmen Orte ca. $^1/_2$ Stunde absetzen gelassen und alsdann durch ein mit einem genau gleich schweren tarierten Filter in einen 1-Literkolben abfiltriert. Nach völligem Auswaschen des Unlöslichen mit warmem Wasser füllt man das Filtrat bis zur Marke auf.

A. Das Filtrat. a) Chlornatrium. 20 ccm (= 2 g Soda) bei Ammoniaksoda, resp. 50 ccm (= 5 g Soda) bei Leblanc-Soda werden nach Neutralisation mit verdünnter Salpetersäure oder mit verdünnter Schwefelsäure mit Silbernitratlösung titriert (S. 407).

b) Sulfat. 50 ccm (= 5 g Soda) bei Leblanc-Soda, resp. 100 ccm (= 10 g Soda) bei Ammoniaksoda werden mit Salzsäure eben schwach sauer gemacht und aus der heißen Lösung mit Chlorbaryumlösung gefällt.

---

[1]) Von in früheren Zeiten vorgekommenen groben Verunreinigungen der Leblanc-Soda mit Bestandteilen wie Schwefeleisen, Cyaneisen-Verbindungen etc. kann jetzt abgesehen werden.

c) Bikarbonat. Dieses kann nur (in geringen Mengen) in Ammoniaksoda vorkommen und wird nach S. 477 bestimmt, wobei man mindestens 5 g und zwar in kaltem Wasser und ohne Umschütteln auflösen muß.

d) Ätznatron kann nur in (unvollständig karbonisierter) Leblanc-Soda vorkommen und wird in 100 ccm der Lösung (= 10 g Soda) nach S. 432 bestimmt.

e) Schwefelnatrium bestimmt man nach Lestelle (Compt. rend. **55**, 739), dessen Verfahren sich gut bewährt hat, in 100 ccm = 5 g durch Titrieren mit ammoniakalischer Silberlösung, welche im Liter 13,81 g Ag enthält und pro Kubikzentimeter 0,005 g Na_2S anzeigt. Man erhitzt die Sodalösung zum Sieden, setzt Ammoniak zu und tröpfelt die Silberlösung aus einer in $^1/_{10}$ ccm geteilten Bürette zu, so lange, bis kein neuer schwarzer Niederschlag von Ag_2S entsteht. Um dies genauer beobachten zu können, filtriert man gegen das Ende der Operation und titriert das Filtrat weiter; dies wird nach Bedarf öfters wiederholt. Jedes Kubikzentimeter der Silberlösung zeigt 0,1 Proz. Na_2S in der Soda an.

Zur Bereitung der ammoniakalischen Silberlösung löst man 13,81 g Feinsilber in reiner Salpetersäure, versetzt die Lösung mit 250 ccm Ammoniakflüssigkeit und verdünnt alsdann auf 1 Liter. Jedes Kubikzentimeter hiervon zeigt 0,005 g Na_2S, resp. in unserem Falle 0,1 Proz. Na_2S in der Soda an.

f) Schwefligsaures Natron. 50 ccm des Filtrates (= 5 g Soda) werden mit Essigsäure angesäuert, Stärkelösung zugesetzt und mit $^1/_{10}$-Jodlösung bis Blau titriert. Jedes Kubikzentimeter der $^1/_{10}$ N.-Jodlösung zeigt 0,006308 g Na_2SO_3 oder hier = 0,1261 Proz. an. Man kann auch die bei Rohsoda (S. 432) erwähnte Jodlösung von 3,244 g Jod im Liter anwenden, von welcher ein Kubikzentimeter 0,001632 g Na_2SO_3 oder hier 0,0326 Proz. anzeigt. Hiervon muß man den (sehr geringen) Betrag von e) abziehen, wobei man 1 ccm der Silberlösung = 1,3 ccm der $^1/_{10}$ N.-Jodlösung oder = 5,0 der schwächeren Jodlösung berechnet.

g) Kieselsaures Natron und Tonerdenatron. 100 ccm Filtrat (= 10 g Soda) werden in einer geräumigen, gut 1 Liter fassenden Porzellanschale[1]) mit Salzsäure nach und nach sauer gemacht, zur

[1]) Wegen der bekannten lösenden Wirkung von Sodalösungen auf Glas wird man diese beiden, übrigens nur selten ausgeführten Bestimmungen besser mit einer besonderen, gleich in der Porzellanschale oder einer Platinschale gelösten Menge von 10 g Soda vornehmen. Bei der geringen Menge der Kieselsäure kommt deren Einfluß auf die Trennung von Karbonat und Ätznatron nicht in Betracht.

Trockne auf dem Wasserbade verdampft, völlig ausgetrocknet und alsdann die Kieselsäure und im Filtrate die Tonerde auf bekannte Weise bestimmt.

B. Das Unlösliche (Böckmann). „Man befeuchtet das Filter wieder mit Wasser und löst Eisenoxyd, Tonerde, kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia durch Zusatz von Salzsäure. Das Filter wird vollständig mit warmem Wasser ausgewaschen und alsdann von neuem getrocknet und gewogen, wobei wieder das andere Filter als Tara dient. Man erfährt so Sand + Kohle. Das Tarafilter wird nun im Platintiegel verascht und das Gewicht dieser Asche ermittelt. Alsdann verbrennt man auch das Sand und Kohle enthaltende Filter im Platintiegel, wägt nach vollendeter Veraschung und zieht vom erhaltenen Gewichte das doppelte Gewicht der Asche des Tarafilters ab. Man erfährt so den aus Sand bestehenden Glührückstand und durch Differenz die Kohle."

„Das in Salzsäure lösliche Filtrat wird nun auch bei sogenannten „vollständigen" technischen Sodaanalysen meistens nicht eingehender auf seine vier Einzelbestandteile untersucht, sondern man begnügt sich, in demselben das Eisenoxyd nach S. 384 titrimetrisch zu ermitteln und (unter Vernachlässigung des Gehaltes an Tonerde und Magnesiumkarbonat) den Rest des Unlöslichen (nach Abzug von Sand, Kohle und Eisenoxyd) als Calciumkarbonat zu verrechnen, was für technische Zwecke vollkommen zulässig ist."

„Es erübrigt hier noch, einige Worte über die Bestimmung des kohlensauren Natrons zu sagen. Bei Ermittelung des sog. „Gesamttiters", d. h. des Titers der unfiltrierten Soda (siehe S. 457), kann als Soda mittitriert werden: kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia und die Sesquioxyde des in Wasser Unlöslichen, ferner Ätznatron, Natriumbikarbonat, Schwefelnatrium, schwefligsaures Natron, kieselsaures Natron und Tonerdenatron. Ermittelt man den Titer der filtrierten Soda, so fällt natürlich der Einfluß der oben genannten Bestandteile des Unlöslichen weg. Aber überhaupt spielt bei normal fabrizierter Ammoniak- und Leblanc-Soda (sofern man es bei letzterer nicht mit schlechter Sekundaqualität zu tun hat) dieser Einfluß der genannten unlöslichen und löslichen Bestandteile auf den Titer keine große Rolle. Hat man beispielsweise ermittelt, daß der „Gesamttiter" einer Soda (d. h. also einschließlich des Unlöslichen) 98,4° ist und hat diese Soda 0,33 Proz. in Wasser Unlösliches, so zieht man rund 0,3° ab und nimmt rund 98,1 Proz. kohlensaures Natron an. Eine 98er Soda muß, wenn man den „löslichen Titer", also der Soda in filtrierter Lösung, ermittelt, mindestens 98° haben und man kann diese letzteren dann unbedenklich als „kohlensaures Natron" (natürlich im technischen, nicht im

streng chemischen Sinne) bezeichnen, da die übrigen in Wasser löslichen Verunreinigungen nicht nur in minimalen Mengen in normaler Soda enthalten sind, sondern auch — wenn man von der Verwendung der Soda zur Krystallsodafabrikation absieht — bei allen anderen wichtigeren technischen Verwendungsarten gerade ebenso wie das ihnen äquivalente Natriumkarbonat wirken."

„Will man aber in Ausnahmefällen den Gehalt an Natriumkarbonat möglichst genau ermitteln, so ergibt sich die indirekte Berechnung desselben mit Hilfe des Gesamttiters oder des wasserlöslichen Titers und der gefundenen Gehalte sämtlicher obengenannter, den Titer beeinflussender Substanzen, für welche man ihre dem Natriumkarbonat äquivalenten Mengen abzuziehen hat, von selbst." Die direkte Bestimmung des Natriumkarbonates, resp. des Kohlensäuregehaltes der Soda nimmt man am sichersten mittels des Apparates zur Bestimmung der Kohlensäure auf gasvolumetrischem Wege von Lunge und Marchlewski vor (S. 171).

„Man verlangt von einer guten Soda gegenwärtig, daß sie nicht über etwa 0,4 Proz. in Wasser Unlösliches und über etwa 0,1 Proz. in Salzsäure Unlösliches und nicht über ca. 0,02 Proz. Eisenoxyd habe. Die Ammoniaksoda und speziell die Solvaysche Soda geht beträchtlich unter diese Maxima herab."

Sulfat findet sich in der Ammoniaksoda, falls es nicht absichtlich zugesetzt wurde, nicht oder nur in weniger als 0,1 Proz. betragenden Spuren. Die beste Leblanc-Soda zeigt einen Gehalt von $^1/_2$—1 Proz. Sulfat; die geringeren Sorten können 8 Proz. und noch mehr davon enthalten.

Kochsalz enthält die Ammoniaksoda von $^1/_2$ bis ca. $2^1/_2$ Proz., je nachdem es 98er oder 96/98er Soda ist. Gute Leblanc-Soda enthält etwa $^1/_4$—$^1/_2$ Proz. Na Cl.

Es mögen schließlich noch verschiedene, früher von mir (Handb. d. Sodaind., 2. Aufl., II, 588) mitgeteilte physikalische und qualitative Prüfungen der (bekanntlich nur von der Leblanc-Sodaindustrie erzeugten) Sekundasoda folgen, die allerdings wesentlich auf das englische, nicht auf das reinere deutsche Fabrikat passen.

Eine gute Sekundasoda soll schon in der Hitze, sicher aber beim Erkalten weiß, nicht gelb oder gar rötlich sein; so weiß wie raffinierte oder „prima" Ware kann man es natürlich nicht verlangen. Übrigens ist häufig ein gelbliches Sodasalz besser karbonisiert als ein rein weißes; dies wird der Fall sein, wenn Eisenoxydsalze in größerer Menge vorhanden sind, deren Farbe in dem Sodasalz jedoch verschwindet; erst wenn durch stärkeres Kalzinieren die Salze in Eisenoxyd übergegangen sind, wird die gelbliche Farbe hervortreten. Häufig ist die Farbe

bläulich, was entweder von etwas Ultramarin oder von mangansaurem Natron herkommen kann, welche sich ja schon in der rohen Soda bilden oder zuweilen sogar absichtlich zugesetzt werden. Wenn die Soda aber grau ist, so deutet dies auf schlechtes Karbonisieren und Kalzinieren; sie wird dann meist viel Ätznatron und unoxydierte Schwefelverbindungen enthalten. Gutes Sodasalz soll nach dem Mahlen nur wenige schwarze oder rote Punkte zeigen. Sein Gehalt an Ätznatron soll, außer bei „kaustischem Sodasalz" oder „Kasseler Soda" 2 Proz. unter keinen Umständen übersteigen; wenn es für die Fabrikation von Krystallsoda bestimmt ist, so wird manchmal ein Maximum von 1 Proz. Na_2O als NaOH verlangt, welches übrigens garnicht leicht innezuhalten ist, wenn, wie am Tyne, sämtliche Mutterlaugen mit hineingearbeitet sind und mit Sägespänen, nicht mit Gas, karbonisiert worden ist; nur bei Mactears mechanischem Kalzinierofen geht es leicht an. Schwefelnatrium darf in einer auch nur mittelmäßig kalzinierten und karbonisierten Soda mit Bleipapier etc. garnicht nachzuweisen sein; eine Lösung von 1 g z. B., mit etwas Stärkelösung versetzt, soll durch den ersten Tropfen Jodlösung gebläut werden. Besser als Bleipapier ist eine alkalische Bleilösung (Bleioxydnatron). Ganz geringe Mengen von niedrigeren Oxydationsstufen fehlen übrigens nie in einer Soda von eben beschriebener Herkunft, sind aber nur nachzuweisen, wenn man größere Quantitäten, z. B. 50 g, in Arbeit nimmt. Man wird eine Sekundasoda noch immer für völlig probehaltig ansehen, wenn sie nicht über 0,1 Proz. oxydierbare Schwefelverbindungen enthält; für die meisten Fälle schadet sogar das Zwei- oder Dreifache dieser Menge gar nichts.

Natriumthiosulfat kann in einer kalzinierten Soda nicht vorkommen, da es schon im Anfang der Glühperiode zerstört wird. Schwefligsaures Natron kommt dagegen fast regelmäßig, wenn auch in sehr kleinen Mengen, in der Sekundasoda des Handels vor (nachzuweisen durch Jodlösung oder andere bekannte Mittel).

Von unlöslichen Substanzen soll eine gute Sekundasoda nicht mehr als 1—$1^1/_4$ Proz. enthalten; $1^1/_2$ Proz. ist schon als Maximum anzusehen. Sie bestehen größtenteils aus Calciumkarbonat, daneben auch etwas Tonerde mit etwas Kieselsäure, aber nur minimalen Mengen von Eisenoxyd, außer bei rotgelben, sehr schlecht aussehenden Sorten.

Die Feuchtigkeit soll bei frischer Soda nicht $^1/_4$—$^1/_2$ Proz. und bei guter Verpackung selbst nach einiger Zeit nicht viel über 1 Proz. betragen. Bei 2 Proz. Feuchtigkeit ist die Soda häufig schon klumpig und mißfarbig. (Wie schon S. 459 erwähnt, kann Soda bis zu 10 Proz. Feuchtigkeit mit Leichtigkeit beim Lagern an feuchter Luft aufnehmen.)

Die beiden stets in der Soda vorkommenden indifferenten Salze, das Chlornatrium und Natriumsulfat, üben fast nie einen schädlichen,

aber auch keinen nützlichen Einfluß aus, wenigstens in den Mengen, in welchen sie in gewöhnlicher (nicht absichtlich in der Grädigkeit reduzierter) Soda vorkommen.

Prüfung der chemisch-reinen Soda (Böckmann).

Das für analytische Zwecke in der Regel benutzte Natrium carbonic. puriss. enthält nach Krauch (Prüfung der chem. Reagentien, 2. Aufl. S. 192) noch minimale Spuren von Eisen, Salz und Sulfat. Man sollte deshalb für Titerstellungen u. dgl. stets nur das vollständig reine und vollständig entwässerte Natrium carbonic. chem. pur. sicc. anhydr. pro analysi verwenden. Kissling (Chem.-Ztg. 1890, 136) fand das E. Mercksche (aus dem Natr. carbonic. chem. pur. cryst. hergestellte) Natrium carbonic. sicc. pulv. chem. pur. (pro analysi) nur aus Natrium, Kohlensäure und Wasser bestehend; das Salz verlor bei 150° 0,63 Proz. CO_2 und 14,76 Proz. (entsprechend einem Molekül) Wasser, enthielt daher etwas Bikarbonat. Das Natrium carbonic. pur. sicc. anhydr. der Listen hat nach Krauch (l. c.) noch 2—3 Proz. H_2O.

Bei den im nachfolgenden angegebenen Prüfungsvorschriften sind die im Krauchschen Buche verzeichneten mit einem * kenntlich gemacht.

*Kieselsäure. 5—10 g werden mit überschüssiger verdünnter Salzsäure verdunstet, der Rückstand wird einige Zeit bei 100° getrocknet und dann mit etwas Salzsäure und etwa 150 ccm Wasser gelöst; diese Lösung ist klar und zeigt keine Kieselsäureflocken.

*Schwefelsäure. 5 g werden in 75 ccm Wasser gelöst, die Lösung wird mit Salzsäure schwach angesäuert, zum Kochen erhitzt und Chlorbaryum zugefügt; nach 12stündigem Stehen zeigt sich keine Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt.

*Chlornatrium. Die schwach saure Lösung von 2 g in 20 ccm Wasser und verdünnter Salpetersäure wird durch salpetersaures Silber nicht verändert.

*Arsen. 5 g Zinc. met. granulat. arsenfrei werden in eine etwa 200 ccm fassende Entwickelungsflasche des Marshschen Apparates gebracht und die Wasserstoffentwickelung mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3 Tl. Wasser) in Gang gesetzt; nachdem der Apparat und die Reagentien in üblicher Weise geprüft sind, löst man 15 g Soda in wenig Wasser, übersättigt diese Lösung mit verdünnter reiner Schwefelsäure, gibt sie in den Marshschen Apparat und hält die langsame Gasentwickelung ca. $^1/_2$ Stunde im Gange; nach dieser Zeit darf sich kein Arsenanflug in der Reduktionsröhre zeigen.

Lösliche organische Eisenverbindungen. 25 g Soda werden in 100 ccm lauwarmem destilliertem Wasser gelöst und je 2 Tl. der

durch ein Faltenfilter filtrierten Sodalösung mit etwa 1 Tl. frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Die Flüssigkeit darf auch nach etwa einer Stunde keine grünliche oder gar schwärzliche Färbung annehmen, soll vielmehr vollkommen farblos bleiben. Durch eine Vorprüfung hat man sich zu überzeugen, daß das destillierte Wasser mit dem Schwefelwasserstoffwasser auch nach längerer Einwirkung vollkommen klar und farblos bleibt.

Krauch (l. c.) prüft auf schwere Metalle überhaupt in ähnlicher Weise: 20 g Soda werden in 60 ccm Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt und Schwefelwasserstoffwasser zugegeben, wobei sich keine Veränderung zeigen darf. Auch auf Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium soll kein Niederschlag und keine Trübung oder grüne Färbung eintreten.

*Phosphorsäure. 20 g werden in 60 ccm Wasser gelöst, die Lösung wird mit Salpetersäure in starkem Überschusse versetzt und eine salpetersaure Lösung von molybdänsaurem Ammon zugegeben. Man stellt die Flüssigkeit bei gelinder Wärme 2 Stunden beiseite, wobei sich kein Niederschlag zeigen darf.

Ammoniaksalze. Nach Krauch (l. c.) erhitzt man einige Gramme Soda im Reagensglase, in dessen oberem, lose verschlossenen Teile befeuchtetes Kurkumapapier eingeklemmt ist. Man kann auf diese Weise noch $^1/_{50}$ Proz. Ammoniak nachweisen, während man ohne Zuhilfenahme des Reagenspapieres in derselben Probe höchstens noch 1 Proz. Ammoniumsalz durch den Geruchssinn wahrnehmen soll. Jedenfalls aber wird diese Geruchsprobe unvergleichlich schärfer, wenn man die zu prüfende Soda in Wasser löst (etwa 10 g in 500 ccm Wasser) und in dem S. 313 f. beschriebenen einfachen Destillationsapparate für die Ulschsche Methode der Salpeterbestimmung (selbstverständlich ohne allen weiteren Zusatz) destilliert, wobei man zeitweise das in die als Vorlage dienende, mit Wasser gefüllte Tasse tauchende lange Glasrohr herausnimmt und die dem Rohre entweichenden Dämpfe auf den Geruch prüft.

*Thiosulfat. Man prüft die wässerige, mit Essigsäure übersättigte Lösung (1 : 50) mit Silbernitrat. Zeigt sich hierbei nach mehreren Minuten nur eine weißliche Opaleszenz (Chlor), so ist weder Thiosulfat, noch Arsen in merklicher Menge zugegen. Eine rötliche oder gelbliche Trübung zeigt Arsen an und eine braune oder schwarze Trübung deutet auf Thiosulfat. (Vgl. auch S. 476.)

*Kalium. Durch Kobaltglas oder ein Indigoprisma betrachtet, darf die durch die Soda gelb gefärbte Flamme nicht oder nur vorübergehend rot erscheinen. Nach Krauch genügen schon Bruchteile eines Prozentes von Kalisalzen, um die rote Kaliflamme bei diesem Versuche dauernd zu erkennen.

* Ätznatron. Spuren hiervon weist man qualitativ am besten mit dem Dobbinschen Reagens (ammoniakhaltiges Kaliumquecksilberjodid) nach. Kissling (Chem.-Ztg. Rep. 1890, 136) gibt zu seiner Bereitung folgende Vorschrift: Eine Lösung von 5 g Kaliumjodid wird mit einer Lösung von Quecksilberchlorid versetzt, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, von welchem man abfiltriert. Sodann gibt man 1 g Ammoniumchlorid hinzu und versetzt vorsichtig mit so viel einer verdünnten Natronlauge, bis abermals ein bleibender Niederschlag entsteht. Man filtriert hiervon ab und verdünnt das Filtrat auf 1 l.

Um Soda auf Ätznatron zu prüfen, gibt man etwas Sodalösung auf ein Uhrglas und fügt das Dobbinsche Reagens hinzu. Die geringsten Spuren Alkalihydrat verraten sich hierbei durch Gelbfärbung.

B. Krystallsoda.

Die Krystallsoda des Handels besteht im wesentlichen aus dem zehnfachen Hydrat, Na_2CO_3, $10\,H_2O$, das im chemisch reinen Zustande 21,695 Proz. Na_2O, 15,371 Proz. CO_2 (zusammen also 37,07 Proz. Na_2CO_3) und 62,93 Proz. H_2O entspricht. Über seine Eigenschaften vgl. z. B. mein Handb. der Sodaindustrie II, 42; in demselben Werke (II, 611) sind auch einige besondere Formen der Krystallsoda und Waren mit geringerem Krystallwassergehalt beschrieben, von denen die wichtigste das „Crystal Carbonate“ mit 82,0 Proz. Na_2CO_3 und 17 Proz. H_2O (im wesentlichen Na_2CO_3,H_2O) ist, die aber keine irgend bedeutende Rolle im Handel spielen.

Die Krystallsoda des Handels enthält selten den theoretischen Wassergehalt, sondern entweder, da sie meist nur bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet ist, einen kleinen Überschuß von Wasser, der aber nie 1 Proz. überschreiten sollte, oder aber, wenn sie zu lange an der Luft gelegen hat, infolge von Verwitterung etwas zu wenig Wasser, worüber sich die Käufer allerdings nicht beklagen sollten. Da die verwitterte Soda etwas unscheinbar aussieht, so mögen solche Klagen immerhin vorkommen.

Die Handelsware ist nie frei von Chlornatrium und Natriumsulfat. Der Gehalt an dem ersteren soll nicht wesentlich über 0,5 Proz. steigen. Derjenige an Natriumsulfat wird, da dies zur Erzielung harter Krystalle notwendig ist (vgl. mein Handb. d. Sodaind. II, 606) selten unter 1 Proz. betragen und kann bis 2 Proz. steigen. Ein höherer Gehalt an Natriumsulfat ist als unstatthaft zu bezeichnen, um so mehr, als diese Verfälschung bisweilen absichtlich vorgenommen wird. Man kann verlangen, daß eine Krystallsoda des Handels, mit Rücksicht auf alle Verunreinigungen, jedenfalls nicht unter 34 Proz. Na_2CO_3 titrieren soll; meist wird sie

35 Proz. zeigen, bei verwitterter Ware natürlich mehr. Die Fabrikanten würden gern einen Spielraum bis hinunter auf 32 Proz. haben, der ihnen aber nicht immer bewilligt werden wird.

Die Bestimmung des alkalimetrischen Titers, sowie der Verunreinigungen geschieht ganz wie bei der kalzinierten Soda.

Gröbere Verunreinigungen, wie Unlösliches, Eisen etc., die früher bei der ziemlich roh fabrizierten, gelblichen englischen Krystallsoda häufig vorkamen, werden in guter, weißer, durchscheinender Ware, wie sie heut allgemein ist, nicht anzunehmen sein. Die gelbliche Farbe kann übrigens teilweise von organischen Substanzen herrühren.

Die „chemisch reine Krystallsoda" (Natrium carbon. cryst. chem. pur.) wird wie S. 469 ff. geprüft.

C. Kaustische Soda (Ätznatron).

Das chemisch reine Natriumhydrat wird nur durch Behandlung von Natriummetall mit Wasser erhalten und ist nicht Gegenstand des Großhandels. Über seine Eigenschaften vgl. meine Sodaindustrie II, 71 ff., wo auch die von Honigmann ermittelten Siedpunkte der Natronlaugen angegeben sind.

Die folgende Tabelle zeigt den Gehalt der Lösungen von reinem Ätznatron bei 15°. Doch muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß die technischen Laugen in diesem Falle noch mehr als bei Soda, den Säuren etc. von den Eigenschaften der reinen Substanz abweichen. Eine ausführliche Tabelle über die Veränderung des spezifischen Gewichts der Ätznatronlaugen durch die Temperatur findet sich in meinem Taschenbuch 3. Aufl. S. 222—224.

Die Tabelle von Pickering (J. Chem. Soc. 1895, 545; Lunges Sodaind. II, 790) weicht von der obigen nicht erheblich ab.

Die Probenahme bei den in eisernen Trommeln verpackten Blöcken von kaustischer Soda ist natürlich nicht nach den im allgemeinen Teile entwickelten Regeln durchzuführen. Man muß beachten, daß der Inhalt einer Trommel durchaus nicht eine gleichförmige Zusammensetzung in allen seinen Teilen zeigt. Die schnell erstarrten, dem Boden und den Seitenwandungen der Trommel zunächst befindlichen Teile repräsentieren am besten die durchschnittliche Zusammensetzung. Anders dagegen ist es mit der mehr im Innern befindlichen Masse, wo das Erstarren langsamer erfolgte. Dadurch haben die Verunreinigungen, besonders Chlorid und Sulfat, Zeit, sich in den am längsten flüssig bleibenden Kern zurückzuziehen, so daß die Zusammensetzung eine ungleichmäßige wird. Man muß deshalb die Proben für Verkaufszwecke aus den Trommeln an möglichst vielen Stellen ent-

Gehalt von Ätznatronlaugen nach dem spezifischen Gewicht bei 15°.

Spez. Gewicht	Baumé	Twaddell	Proz. Na_2O	Proz. Na OH	1 cbm enthält Kilogramm		Spez. Gewicht	Baumé	Twaddell	Proz. Na_2O	Proz. Na OH	1 cbm enthält Kilogramm	
					Na_2O	Na OH						Na_2O	Na OH
1·007	1	1·4	0·47	0·61	4	6	1·220	26	44·0	15·18	19·58	185	239
1·014	2	2·8	0·93	1·20	9	12	1·231	27	46·2	15·96	20·59	196	253
1·022	3	4·4	1·55	2·00	16	21	1·241	28	48·2	16·76	21·42	208	266
1·029	4	5·8	2·10	2·71	22	28	1·252	29	50·4	17·55	22·64	220	283
1·036	5	7·2	2·60	3·35	27	35	1·263	30	52·6	18·35	23·67	232	299
1·045	6	9·0	3·10	4·00	32	42	1·274	31	54·8	19·23	24·81	245	316
1·052	7	10·4	3·60	4·64	38	49	1·285	32	57·0	20·00	25·80	257	332
1·060	8	12·0	4·10	5·29	43	56	1·297	33	59·4	20·80	26·83	270	348
1·067	9	13·4	4·55	5·87	49	63	1·308	34	61·6	21·55	27·80	282	364
1·075	10	15·0	5·08	6·55	55	70	1·320	35	64·0	22·35	28·83	295	381
1·083	11	16 6	5.67	7·31	61	79	1·332	36	66·4	23·20	29·93	309	399
1·091	12	18·2	6·20	8·00	68	87	1·345	37	69·0	24·20	31·22	326	420
1·100	13	20·0	6·73	8.68	74	95	1·357	38	71·4	25·17	32·47	342	441
1·108	14	21·6	7·30	9·42	81	104	1·370	39	74·0	26·12	33·69	359	462
1·116	15	23·2	7·80	10·06	87	112	1·383	40	76·6	27·10	34·96	375	483
1·125	16	25·0	8·50	10·97	96	123	1·397	41	79·4	28·10	36·25	392	506
1·134	17	26·8	9·18	11·84	104	134	1·410	42	82·0	29·05	37·47	410	528
1·142	18	28·4	9·80	12·64	112	144	1·424	43	84·8	30·08	38·80	428	553
1·152	19	30.4	10·50	13.55	121	156	1·438	44	87·6	31·00	39·99	446	575
1·162	20	32·4	11·14	14·37	129	167	1·453	45	90·6	32·10	41·41	466	602
1·171	21	34·2	11·73	15·13	137	177	1·468	46	93·6	33·20	42·83	487	629
1·180	22	36·0	12·33	15·91	146	188	1·483	47	96·6	34·40	44·38	510	658
1·190	23	38·0	13·00	16·77	155	200	1 498	48	99·6	35·70	46·15	535	691
1·200	24	40·0	13·70	17·67	164	212	1·514	49	102·8	36·90	47·60	559	721
1·210	25	42·0	14·40	18·58	174	225	1·530	50	106·0	38·00	49·02	581	750

nehmen, am sichersten im noch geschmolzenen Zustande. Für den inneren Fabrikgebrauch schöpft man am besten aus jedem Kessel während des Entleerens drei Proben von oben, von der Mitte und von unten, gießt sie eine nach der anderen auf eine Platte (wobei sie sich, da sie inzwischen erstarren, später leicht voneinander absondern lassen) und benutzt die mittlere Probe vorzugsweise zur Analyse.

Die Muster ziehen selbst in wohlverschlossenen Flaschen leicht an der Oberfläche Feuchtigkeit und Kohlensäure an, was sich durch das Entstehen einer blinden Kruste zeigt. Diese Kruste muß vor dem Abwägen der Proben durch Abkratzen entfernt werden.

Nach Böckmann soll man ein (zur Verhütung von Wasseranziehung selbstverständlich sehr rasches) vorheriges oberflächliches

Pulvern der Probe vornehmen, weil, wenn man die einzelnen kleinen Stückchen statt des homogeneren groben Pulvers der Reihe nach für die Bestimmungen abwägen wollte, man Differenzen bis zu 1 Proz. des Gesamtresultates bei Wiederholung derselben Analysen mit neuen Mengen Substanz konstatieren könne. Aber diese Vorschrift ist nicht zu empfehlen, da trotz aller Eile beim Pulvern durch Anziehung von Wasser und Kohlensäure erheblich größere Fehler als 1 Proz. verursacht werden können.

Die chemische Prüfung der kaustischen Soda beschränkt sich in der Regel auf die Ermittelung der Gesamtalkalinität und des Ätznatrons (oder richtiger des nutzbaren Natrons, einschließlich Natriumsilikat und Natriumaluminat). Außerdem kann man Chlornatrium, Natriumsulfat und Wasser bestimmen. Die sonstigen in geringer Menge sich findenden Verunreinigungen werden nur ausnahmsweise und dann nach den bei Rohsoda und Soda angegebenen Methoden bestimmt.

Man löst 50 g der, wie oben beschrieben, durch Abschaben von der äußeren veränderten Kruste befreiten Stückchen des Musters zu einem Liter auf und pipettiert davon einzelne Proben heraus.

1. Der Gesamttiter wird in 50 ccm der Lösung = 2,5 g der Substanz durch $^1/_1$ Normalsäure und Methylorange bestimmt. Das Resultat wird, wie S. 458 angeführt, verschieden ausgerechnet, nämlich in Deutschland auf Proz. Natriumkarbonat, in England nominell auf Proz. Na_2O, in Frankreich auf Grade Descroizilles.

2. Das wirklich als NaOH vorhandene Natron kann man auf verschiedenen Wegen bestimmen, wobei man neben dem NaOH nur auf Karbonat Rücksicht zu nehmen braucht, da die praktisch vorkommenden Mengen von Silikat und Aluminat verschwindend klein sind (außer im Bodensatz, S. 449).

Die genaueste Methode ist die Bestimmung der Kohlensäure und Austreibung mittels einer stärkeren Säure, entweder gewichtsanalytisch nach Fresenius-Classen oder weit schneller und auch zuverlässiger nach Lunge und Marchlewski (S. 171).

Fast ebenso genau ist die Titration nach Zusatz von überschüssigem Chlorbaryum und Phenolphtalein durch Salzsäure, nach S. 86 u. 432, wobei das Ätznatron direkt gefunden wird.

Nicht ganz so zuverlässig, aber für die tägliche Betriebskontrolle wegen der schnellen Ausführung und der Kontrolle von No. 1 zu empfehlen ist das S. 87 erwähnte Verfahren. Man titriert 50 ccm obiger Lösung, am besten auf nahe an 0° abgekühlt, zuerst mit Salzsäure und Phenolphtalein, bis die rote Färbung eben verschwunden ist, was eintritt, wenn das vorhandene Na_2CO_3 in $NaHCO_3$ übergegangen ist; hierzu

brauche man n ccm. Dann setzt man Methylorange zu und titriert weiter bis zum Auftreten der Rotfärbung, wobei man im ganzen m ccm Säure verbraucht; 2 m entspricht dann dem vorhandenen Na_2CO_3, oder n — m dem vorhandenen NaOH.

3. Die Bestimmung von Chlorid, Sulfat und anderen Bestandteilen erfolgt wie bei Soda, S. 464.

4. Wasser (nach Böckmann). „Ätznatron, so wie es dem analysierenden technischen oder Handelschemiker zur Untersuchung vorgelegt wird, kann bis zu 30 Proz. Wasser enthalten. Dies wird namentlich der Fall sein, wenn Proben von reklamierenden Klienten in schlecht verschlossenen Büchsen etc. eingeschickt werden."

„Man kann nun nicht genau den Wassergehalt durch direktes Erhitzen im Porzellantiegel bestimmen, weil man dabei einen unvermeidlichen Verlust durch den feinen Sprühregen der bei dem Glühen mit den Wasserdämpfen mechanisch mit fortgerissenen festen Substanz hat. Umgekehrt wird man beim Erhitzen von kaustischer Soda im Trockenschranke auf etwa 140° eine Gewichtszunahme infolge Bildung von Karbonat sehr leicht, ja fast regelmäßig, wenn es sich um geringen Wassergehalt handelt, konstatieren."

„Ich verfahre deshalb wie bei der Feuchtigkeitsbestimmung des Salzes (S. 406). Etwa 5 g kaustische Soda werden auf dem genannten Sandbade in einem Erlenmeyer-Kolben von dort angegebenen Dimensionen 3—4 Stunden auf 150° erhitzt. Der Trichter muß hierbei — im Gegensatze zu dem bei den Wasserbestimmungen des Salzes beobachteten Verfahren — stets aufgesetzt bleiben, um Kohlensäure-Absorption zu verhindern. Man läßt den Kolben schließlich samt aufgesetztem Trichter an freier Luft auf einer Marmorplatte erkalten und wägt zurück."

Kaustisches Sodasalz (Sels caustiques, Kasseler Soda) wird genau wie kaustische Soda untersucht.

D. Bikarbonat.

Das Natriumbikarbonat, $NaHCO_3$, enthält 36,94 Proz. Na_2O, 52,34 Proz. CO_2 und 10,72 Proz. H_2O. Es reagiert im ganz reinen Zustande, d. h. mit Kohlensäure vollständig gesättigt, gegenüber Lackmus alkalisch, gegenüber Phenolphtalein nach früherer Annahme neutral, rötet dies jedoch nach Küster (Zsch. anorg. Ch. **18**, 143) in verdünnter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur infolge von Hydrolyse. Siemens (Fischers Jahresb. 1897, 455) bestätigt, daß selbst das reinste Bikarbonat Phenolphtalein rötet. Über seine Löslichkeit etc. vgl. Lunge, Sodaind. II, 47.

Beim Lagern des Pulvers an der Luft verliert es schon bei gewöhnlicher, viel schneller bei etwas höherer Temperatur an Kohlensäure. Ebenso geben seine wäßrigen Lösungen sehr schnell auch bei gewöhnlicher Temperatur etwas CO_2 ab und enthalten dann merkliche Mengen von normalem Karbonat.

Das käufliche Bikarbonat ist sehr selten ganz frei von normalem Karbonat, soll aber nur eine sehr geringe Menge davon enthalten. Es soll sich völlig klar in Wasser lösen und nur eine spurenweise Reaktion auf Chlorid und Sulfat zeigen. Früher kam in dem (nach Deacon und Hurter direkt aus Leblancsodalaugen fabrizierten) Bikarbonat öfters Thiosulfat vor. Aus dem beim Ammoniakverfahren gewonnenen Bikarbonat kommt ein wenig Ammoniak (Karbonat oder Chlorid) vor; ein so hoher wie der von Lehmann (Chem. Ind. 1887, 88) gefundene Gehalt, nämlich 2,6 Proz. Ammoniumkarbonat, dürfte heut nicht mehr auftreten; schon ein viel kleinerer Gehalt an Ammoniak würde sich durch den Geruch verraten.

Selbstverständlich darf Bikarbonat, das ja zumeist für medizinische Zwecke oder zum Brotbacken etc. gebraucht wird, keine durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nachweisbaren Mengen von Metallverbindungen enthalten.

Die qualitative Prüfung des Bikarbonats erstreckt sich zunächst auf die Reaktionen auf Chlorid und Sulfat, die nur ganz unbedeutend sein sollen, ebenso Ammoniak etc. Thiosulfat weist Mylius (Fischers Jahresb. 1886, 282) durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Zink nach, wo dann H_2S entsteht und durch Bleipapier nachgewiesen wird. Wenig genau sind die Reaktionen von Salzer (Chem. Ind. 1887, 27): Zusatz eines Tropfens Jodlösung zu der kalt gesättigten Lösung, welche bei Anwesenheit von $Na_2S_2O_3$ das Jod entfärbt, und von Lüttge (Chem.-Ztg. Rep. 1889, 305): Zusatz von Baryumnitratlösung zu der mit Salzsäure übersättigten Lösung. Nach Musset (Zsch. angew. Ch. 1890, 311) verursacht die geringste Menge von Thiosulfat beim Verreiben von 5 g Bikarbonat mit 0,1 g Kalomel und zwei Tropfen Wasser eine Graufärbung von HgS.

Rhodansalz will Utescher (Apoth.-Ztg. 1888, 610) durch Ausschütteln einer größeren Menge Bikarbonat mit Wasser in der salzsauren Lösung mit Eisenchlorid nachweisen.

Für die qualitative Nachweisung von normalem Karbonat im Bikarbonat kennt man mehrere Methoden. Diejenigen (recht zahlreichen), welche auf der Rötung von Phenolphtalein beruhen, müssen nach der Beobachtung von Küster (s. o.) unrichtig sein; sie werden daher hier nicht berücksichtigt. Die gewöhnliche Prüfung ist die mit Quecksilberchlorid; eine Lösung von Bikarbonat in 15 Tl. Wasser darf mit einer

Lösung von Sublimat in 2 Tl. Wasser erst nach einigen Minuten eine weiße Trübung geben, welche allmählich braun wird. Aber diese Probe ist keinesfalls zuverlässig, ebenso wie alle anderen qualitativen Proben auf normales Karbonat; sicher ist nur eine quantitative Prüfung.

Ganz unzuverlässig ist die Nachweisung des normalen Karbonats durch Magnesiumsulfat. Besser soll nach Leys (Ch. Cbl. 1898, I, 752) die Reaktion mit gesättigter Calciumsulfatlösung sein, die mit Na_2CO_3 einen Niederschlag von amorphem $CaCO_3$ gibt, der von dem krystallinischen $CaSO_4$ leicht zu unterscheiden sei.

Kubli (ebend. 1898, II, 641) will zu dieser Nachweisung salzsaures Chinin anwenden, das durch Bikarbonat, welches nicht mehr als 2 Proz. normales Karbonat enthält, nicht gefällt werde.

Die quantitative Analyse des Bikarbonats erstreckt sich auf einen Gehalt an nutzbarem Natron (den alkalimetrischen Titer) und an Kohlensäure. Eigentlich genügt schon die letztere Bestimmung für sich.

Die Bestimmung der Gesamtkohlensäure durch Austreibung und Gewichtsverlust in den bekannten Apparaten ist entschieden zu wenig genau. Zuverlässige Resultate bekommt man nur durch direkte Bestimmung der Kohlensäure, entweder gewichtsanalytisch durch Absorption in Natronkalk u. dgl. oder gasvolumetrisch nach Lunge und Marchlewski (vgl. S. 171).

Man kann ferner die S. 436 beschriebene Methode anwenden, muß aber, da dies eine vorgängige Lösung erfordert, einen Verlust von Kohlensäure bei dieser Operation vermeiden, weshalb man wie folgt verfährt.

Man wägt je 5,00 g in einem kleinen Becherglase und löst in einem großen, 900 bis 1000 ccm fassenden Becherglase in etwa 100 ccm vorher ausgekochtem und dann wieder abgekühltem destilliertem Wasser von 15—20° Temperatur unter Vermeidung von Umschütteln, wobei man mittels eines Glasstabes vorsichtig und ohne jede stärkere Bewegung der Flüssigkeit das Auflösen der auf dem Boden des Becherglases noch ungelösten Soda durch Zerdrücken beschleunigt. Diese Vorsichtsmaßregeln sind zur Erzielung zuverlässiger Resultate durchaus notwendig, da sonst zu leicht das gelöste Bikarbonat Kohlensäure verliert. Das Wasser darf nicht unter 15° und nicht über 20° Temperatur haben; ist es kälter, so löst sich die bikarbonathaltige Soda zu schwierig, ist es wärmer, so tritt leicht Kohlensäureverlust des Bikarbonates ein.

Der Lösung setzt man die doppelte Menge reines Chlornatrium vom Gewichte des Bikarbonats zu, kühlt sie auf nahe an 0° ab, setzt Phenolphtalein zu und titriert mit $^1/_1$ N.-Salzsäure (wobei die Bürettenspitze in die Lösung eintauchen soll), bis die Rötung eben verschwunden ist (= a ccm Säure); darauf setzt man Methylorange zu und $^1/_1$ N.-Säure

bis zum Farbenumschlag (= b ccm Säure). 2 a zeigt das vorhandene Na_2CO_3, b—a das $NaHCO_3$ (vgl. S. 436).

Die Methode von Sundström, bei der zu der Lösung von Bikarbonat Ätznatron gesetzt wird, bis alles in Na_2CO_3 verwandelt ist, was man durch Auftreten einer braunen Fällung mit Silbernitrat erfährt, ist von mir (Zsch. angew. Ch. 1897, 169) geprüft und brauchbar gefunden worden; sie ist auch in der vorigen Auflage d. W. I, S. 416 beschrieben. Ich lasse sie hier fort, weil sie weniger bequem und keineswegs genauer als die eben beschriebene ist.

Sicherer geht man (vgl. S. 477) durch die Bestimmung der Gesamtkohlensäure, die mindestens 50% betragen soll (Theorie 52,34%). Am besten ist die direkte Bestimmung der Bikarbonat-Kohlensäure für sich allein, wofür ich (Zsch. angew. Ch. 1897, 522) ein ebenso leicht und schnell auszuführendes, wie genaues Verfahren angegeben habe. Diese Methode beruht einfach darauf, die Substanz auf bestimmte Temperatur zu erhitzen und die ausgetriebene Kohlensäure gasvolumetrisch zu bestimmen, was allerdings nur bei festem Bikarbonat, nicht bei Lösungen, angeht, aber bei ersterem nach den gegebenen Nachweisen außerordentlich genaue Resultate gibt.

Hierzu dient der in Fig. 120 gezeigte Apparat, der mit einem „Kugelnitrometer“ (S. 154) oder besser mit einem „Gasvolumeter“ (S. 158) verbunden gedacht ist, aber ebensogut mit jedem anderen guten Apparate zum Messen oder Wägen von Kohlensäure verbunden werden kann.

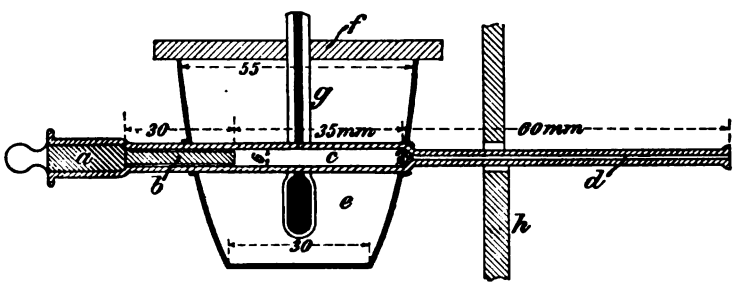
Ein Glasrohr von 65 mm Länge und 6 mm Lichtweite ist an einem Ende durch eine Erweiterung mit dicht eingeriebenem Stopfen *a*, am anderen Ende durch eine 60 mm lange Kapillare *d* abgeschlossen. Der Stopfen *a* setzt sich in einen nicht eingeschliffenen, aber möglichst dicht in den Hohlraum passenden Glasstab *b* von 30 mm Länge fort; es bleibt also noch eine freie Länge von 35 mm Länge auf 6 mm Durchmesser, welche nach der Kapillare zu durch ein wenig Asbest oder Glaswolle abgesperrt ist. Dieser Hohlraum faßt ungefähr 0,850 g gepulvertes Natriumbikarbonat, d. h. eine Menge, welche bei guter Ware etwas über 110 ccm Kohlensäure von 0° und 760 mm abgibt, also ein Volumen, welches sich gut zur Ablesung in dem bekannten „Universal-Gasvolumeter“ eignet, dessen Teilung von 1—30 und von 100—140 ccm geht, während der Raum von 30—100 ccm durch eine Kugel eingenommen ist. Sollte dieser Hohlraum bei einem beliebigen Instrumente etwas zu klein oder zu groß ausgefallen sein, so kann man sich durch Abfeilen des Stopfens *b* im ersten, oder durch Einstopfen von etwas mehr Glaswolle im zweiten Falle helfen.

Der Zweck der nicht eingeschliffenen Verlängerung des Stopfens *a*, also des Stabes *b*, ist der, daß man den Hohlraum *c* gut erhitzen kann,

ohne ein Springen an der (dafür bekanntlich sehr empfindlichen) Schliffstelle *a* befürchten zu müssen; sowie der, daß man den (außerhalb des Luftbades befindlichen) Schliff *a* ohne jeden Anstand mittels Vaselin oder anderen Hahnfettes luftdicht halten kann.

Zur Erhitzung dient das Luftbad *e*, hergestellt aus einem Eisentiegelchen, in dem auf zwei gegenüberliegenden Seiten entsprechende Löcher gebohrt sind, bedeckt mit der Asbestplatte *f*, durch die das Thermometer *g* hindurchgeht. Auf die Kapillare *d* steckt man die Asbestplatte *h*, welche bis unter die Flamme des den Tiegel *e* heizenden Brenners herabreicht und das Gasvolumeter vor einseitiger Erhitzung schützt. Natürlich wartet man trotzdem nach jeder Operation mindestens 10 Minuten, ehe man einstellt und abliest.

Fig. 120.



Die Operation ist äußerst einfach. Man wägt das Röhrchen leer, füllt das Bikarbonat ein, sorgt durch einen Kautschukwischer oder dergleichen dafür, daß keine Substanz an den Wänden des von dem Stopfen *a b* eingenommenen Raumes hängen bleibt, setzt den mit ein wenig Vaselin u. dgl. bestrichenen Stopfen dicht ein, wägt wieder, steckt das Rohr in das Luftbad in der in der Figur gezeigten Art, also so, daß die Substanz vollständig zur Erhitzung kommt, und verbindet die Kapillare mit der Seitenkapillare des Gasvolumeters. Man evakuiert den kleinen schädlichen Raum zwei- oder dreimal durch Senken des „Niveaurohrs“ bis zum Eintritt der Barometerleere im Meßrohr, Abschluß gegen die Kapillare und Ausstoßen der Luft im Meßrohr unter Hebung des Niveaurohrs. Drei solcher Evakuierungen lassen sich in einer Minute ausführen. Nun stellt man das Niveaurohr wieder tief und erhitzt das Luftbad mit einer mäßig großen Flamme, bis das Thermometer 260 bis 270° erreicht hat, was durchschnittlich 7 Minuten dauert. Die Erhitzung wird noch 3 Minuten fortgesetzt, worauf man den Hahn des Meßrohres nach der Kapillare zu abschließt, etwa 10 Minuten zur Ausgleichung der Temperatur wartet, das Niveaurohr und Reduktionsrohr

in bekannter Weise so einstellt, daß die Reduktion auf 0° und 760 mm im trockenen Zustande geschieht, und das Gasvolum im Meßrohr abliest. Das Reduktionsrohr muß auf feuchtes Gas eingestellt sein, da ja hier immer ein solches entsteht; die Verdichtung von flüssigem Wasser ist jedoch stets so minimal, daß sie auf die Ablesung keinerlei Einfluß ausübt. Man kann nun schon aus dem abgelesenen Gasvolum die Bikarbonatkohlensäure sofort berechnen, da nach 3 maliger Evakuierung des ohnehin sehr kleinen schädlichen Raumes keine meßbare Luftmenge vorhanden ist. Ich ziehe es aber vor, nach der Ablesung das Gas noch in das Orsat-Rohr überzutreiben, um mich zu überzeugen, ob es ganz vollständig von der Kalilauge absorbiert werde, was auch jedesmal zutraf. 1 ccm trockenes CO_2-Gas von 0° und 760 mm Druck wiegt 1,9594 mg, und dies entspricht 7,4870 mg $NaHCO_3$. Mit dieser Zahl multipliziert man die gefundenen ccm und dividiert durch das angewendete Gewicht der Substanz, um den Prozentgehalt derselben an wirklichem Natriumbikarbonat zu erfahren. Will man daneben auch das als normales Natriumkarbonat Vorhandene erfahren, so bestimmt man in einer anderweitigen Probe entweder den alkalimetrischen Gehalt durch Titrieren mit Normalsäure und Methylorange, oder aber die Gesamtkohlensäure durch Zersetzung mit Salzsäure nach S. 171; in diesem Falle zieht man von der Gesamtkohlensäure die doppelte Menge der Bikarbonatkohlensäure ab und verrechnet den Rest auf normales Karbonat.

Man könnte auch, um eine Wägung zu ersparen, den im Röhrchen gebliebenen Rückstand herausspülen und titrieren, aber dabei kann doch eher ein kleiner Verlust eintreten, als beim direkten Abwägen einer neuen Substanzmenge. Übrigens ist es meist garnicht nötig, diese Operation vorzunehmen.

Anhang.

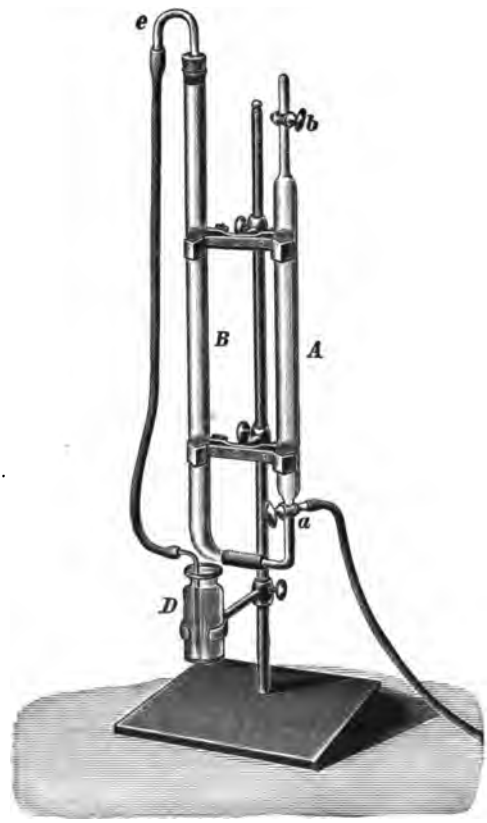
Untersuchung der flüssigen Kohlensäure des Handels.

Über diesen Gegenstand hat A. Lange in Chem. Ind. 1900, S. 530 ff. eine ausführliche Arbeit veröffentlicht, aus der hier folgendes mitgeteilt sei.

Für die praktische Beurteilung der Güte einer flüssigen Kohlensäure des Handels genügt es vollständig, den Gehalt der Flüssigkeit an nicht durch Kalilauge absorbierbaren Gasen zu bestimmen. Eine Untersuchung auf die im Gasraume vorhandene Luft ist meist unnötig. Nur bei sehr genauen Untersuchungen einander sonst ganz gleicher Proben hat es einen Zweck, auch die im Gasraume befindliche Kohlen-

säure zu untersuchen. Für die Bestimmung des Luftgehaltes einer aus einer Flasche entnommenen Gasmenge genügt im allgemeinen je eine Untersuchung der im Gasraum vor und nach der Entnahme befindlichen Kohlensäure. Der Luftgehalt des entnommenen Gases berechnet sich annähernd als arithmetisches Mittel aus den beiden Untersuchungen, wenn die Kohlensäure nach der Entnahme nicht ganz luftfrei geworden ist.

Fig. 121.



Für die Bestimmung des Luftgehaltes kann man natürlich jeden gasanalytischen Apparat anwenden. Lange benutzt dazu eine von ihm mit O. Zahn hergestellte Abänderung der Winklerschen Gasbürette, die in Fig. 121 gezeigt und wie folgt beschrieben ist.

Das 100 ccm fassende Rohr *A* der Winklerschen Bürette hat oben eine 5 ccm fassende, in $^1/_{20}$ ccm geteilte Verjüngung. Es ist durch

einen Schlauch mit dem Rohr *B* verbunden, eine Ablaßvorrichtung ist nicht vorhanden. Der auf das gebogene Rohr *e* geschobene Schlauch ist unten mit einem Glasrohr verbunden, welches in ein etwa 250 ccm fassendes, an dem Stativ befestigtes Fläschchen *D* gesteckt ist. Zur Füllung des Apparates wird in *B* soviel Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1,297 gebracht, daß *A* und *B* mehr als zur Hälfte gefüllt sind. Dann wird der Stopfen mit dem Glasrohre *e* und dem Schlauch auf *B* aufgesetzt und auf den Ansatz über dem Hahn *b* ein Schlauch gezogen, durch den man so lange durchbläst, bis das Niveau in *A* unter den Hahn *a* gesunken ist. Nun wird dieser geschlossen. Das Rohr *B* ist mit Kalilauge gefüllt und wird nach Öffnen von *a* in solcher Höhe am Stativ festgestellt, daß die gerade Durchbohrung von *a* vollständig mit Kalilauge gefüllt ist. Jetzt ist der Apparat zum Gebrauch fertig. Dreht man *a* um 90°, so kann man das zu untersuchende Gas einleiten; nach dem Schließen von *b* und der Umstellung von *a* fließt infolge der Absorption Kalilauge aus *D* nach *B* und *A*; nach Beendigung der Absorption und Öffnung von *b* fließt die Lauge wieder nach *D* zurück, und das Niveau in *a* stellt sich selbsttätig wieder ein, wo dann der Apparat für eine neue Untersuchung bereit ist. Man kann über 400 Analysen ausführen, ohne eine Umfüllung mit Kalilauge vorzunehmen.

Die Untersuchung der Kohlensäure wird in folgender Weise ausgeführt. An die stehende Flasche wird ein mit Dichtung versehenes Anschlußstück fest angeschraubt und über dieses ein Schlauch gezogen. Man öffnet das Ventil der Flasche und reguliert so lange, bis man einen gleichmäßigen, nicht zu starken Kohlensäurestrom erzielt hat. Dann verbindet man den Schlauch mit dem Hahn *a*, der so gestellt ist, daß die Kohlensäure in *A* eintritt; durch den offenen Hahn *b* entweicht die Luft. Nach einer Minute ist das Rohr *A* mit Kohlensäure gefüllt; man kann auch so lange einleiten, bis man in der oberen Verjüngung von *A* die nadeligen Krystalle des Kaliumbikarbonats sieht. Dann wird *b* geschlossen, und nach Abnahme des Schlauches und dem dadurch bewirkten Druckausgleich mit der Luft wird *a* um 90° gedreht, so daß *A* und *B* miteinander kommunizieren. Die Kalilauge steigt sofort in *A* auf und durch allmähliches Horizontalstellen bewirkt man eine raschere Absorption in *A*, ohne daß ein Vakuum eintritt. Zum Schluß bewegt man das Rohr auf und nieder, stellt es fest und schreitet zur Ablesung. Zu dem Zwecke wird die Flasche *D* gehoben und ihr Niveau mit dem Niveau in *A* gleichgestellt. Es ist klar, daß man sich auch ein für allemal eine Korrektionstabelle aufstellen kann und dann nur direkt abzulesen braucht, ohne jedesmal die Flasche *D* bewegen zu müssen. Zwei aufeinander folgende Proben sollen keine größeren Unterschiede als 0,05 Volumprozente ergeben. Da der obere Teil des Rohres *A* in

$^1/_{20}$ ccm geteilt ist, so kann man bis auf $^1/_{100}$ ccm schätzen und mit dieser Genauigkeit die Volumprozente Luft ablesen.

Zur Entnahme einer Probe aus dem flüssigen Inhalte einer Flasche legt man diese horizontal auf einen Bock oder Stuhl, so daß der Anschlußstutzen des Ventils nach oben zeigt. Beim langsamen Öffnen des Ventils kann man meist einen brauchbaren, nicht zu heftigen Kohlensäurestrom erzeugen. (Man beobachtet stets, daß kleine Mengen fester Kohlensäure mit austreten.) Bei manchen Ventilen ist das Einstellen recht langwierig und der erzielte Strom ein stoßweise heftiger, gelegentlich versagender, der bei der geringsten Bewegung am Ventil so stark wird, daß die Schläuche abspringen. Man kann in solchem Falle ein Reduzierventil einschalten, muß dann aber natürlich längere Zeit Gas ausströmen lassen, damit der ganze Luftinhalt dieses Ventils ausgewechselt wird.

Die Berechnung geschieht wie folgt. 1 kg Kohlensäure entspreche bei der Versuchstemperatur A Litern. Dann nehmen die berechneten G_1 kg mit k_1 Volumprozenten Kohlensäure einen Raum von $G_1 . A . 0{,}01\ k_1$ ein; im ganzen sind vorhanden G kg oder G A Liter. Man findet also die in der Gesamtmenge vorhandenen Volumprozente Kohlensäure nach folgendem Ansatz: $G A : 100 = (G_1 A . 0{,}01\ k_1 + G_2 . A . 0{,}01\ k_2) : x$

$$x = \frac{G_1 k_1 + G_2 k_2}{G}$$

oder, was für die Berechnung bequemer ist: die Gesamtmenge der in der untersuchten Kohlensäure vorhandenen Luft ergibt sich aus der Gleichung

$$y = \frac{G_1 (100 - k_1) + G_2 (100 - k_2)}{G}.$$

Das heißt: Nachdem man die in der untersuchten Flasche vorhandenen Mengen flüssiger und gasförmiger Kohlensäure dem Gewicht nach berechnet hat, hat man die gefundenen Volumprozente Luft mit den entsprechenden Gewichten des flüssigen und gasförmigen Anteils zu multiplizieren und die erhaltenen Zahlen zu addieren. Durch Division der Summe durch das Nettogewicht der Flasche erhält man direkt, ohne Zwischenglieder berechnen zu müssen, den wahren Luftgehalt der gesamten Kohlensäure in Volumprozenten.

Die Industrie des Chlors.

Von

Prof. Dr. G. Lunge in Zürich.

A. Ausgangsmaterialien.

Für kleinere Verhältnisse und zum Ersatz des beim Weldon-Verfahren verloren gehenden Mangans wird zur Entwickelung des Chlors neben der Salzsäure (deren Prüfung S. 415 ff. beschrieben ist) der natürliche Braunstein benutzt. Das Deacon-Verfahren hat kein anderes Ausgangsmaterial als die Salzsäure selbst, und ebenso wird bei den elektrolytischen Verfahren außer dem Chlornatrium oder dem Chlorkalium kein chemisches Reagens zur Abscheidung des Chlors gebraucht.

Für die Regeneration des Mangandioxyds beim Weldon-Verfahren braucht man Ätzkalk bezw. die daraus dargestellte Kalkmilch. Der Ätzkalk wird häufig in den Fabriken selbst aus Kalkstein dargestellt, der für diesen Zweck besondere Eigenschaften haben muß. Für die Chlorkalkfabrikation dient dann ebenfalls Ätzkalk bezw. gelöschter Kalk; beide, bezw. Kalkmilch, auch für die Fabrikation von chlorsaurem Kali. Für letzteres brauchen wir auch Chlorkalium, dessen Prüfung in dem Abschnitt „Kalisalze“ beschrieben wird.

Im vorliegenden Abschnitt behandeln wir also nur Braunstein, Ätzkalk, gelöschten Kalk und Kalkmilch.

I. Braunstein.

Der Braunstein ist mehr oder weniger verunreinigtes Mangandioxyd, bestehend aus verschiedenen Erzen, über deren Beschreibung, Vorkommen u. s. w. man Lunges Sodaindustrie III, 241 ff. vergleichen möge.

Die technische Prüfung des Braunsteins für die Chlorindustrie beschränkt sich auf Bestimmung der Feuchtigkeit, des aktiven Sauerstoffs, der Kohlensäure und der zu seiner Zersetzung nötigen Salzsäure.

1. Feuchtigkeit. Nach R. Fresenius geht das hygroskopische Wasser aus dem Braunstein erst bei 120° fort (bei höherer Temperatur

auch ein Teil des chemisch gebundenen). Die deshalb von ihm vorgeschriebene Art der Trocknung ist jedoch, namentlich seit Zurücktreten des deutschen Braunsteins, nicht im Großhandel angenommen worden; vielmehr trocknet man bei 100° wie folgt:

Von dem feinst zerriebenen Braunstein verteilt man eine größere Menge auf einem großen Uhrglase in dünner Schicht, wägt ab und trocknet bis zur Gewichtskonstanz direkt auf einem lebhaft kochenden Wasserbade oder im Trockenschrank bei 100°. In etwa 4 Stunden wird das Trocknen beendet werden können. Der Sicherheit halber kann man 6 Stunden trocknen, braucht aber dann nicht mehr durch weiteres Trocknen sich der Gewichtskonstanz zu versichern.

2. Aktiver Sauerstoff, stets ausgedrückt in Gewichtsprozenten von Mangandioxyd. Dies ist aller der Sauerstoff, der über den Oxydulsauerstoff MnO hinausgeht, und der daher mit Salzsäure Chlor entwickelt. 1 Tl. aktiver Sauerstoff = 5,438 Tl. MnO_2.

Von den zahlreichen Methoden zur Bestimmung desselben werden heut nur wenige angewendet. Ganz außer Gebrauch ist diejenige von Gay-Lussac: Entwickelung des aktiven Sauerstoffs durch Kochen des Braunsteins mit konzentrierter Schwefelsäure und Messung im Gaszustande. Früher sehr allgemein, heut aber nur wenig im Gebrauch ist die von Berthier und Thompson angegebene, von Fresenius und Will verbesserte Oxalsäuremethode, beruhend auf der Reaktion: $MnO_2 + H_2SO_4 + C_2H_2O_4 = MnSO_4 + 2\,H_2O + 2\,CO_2$. Der Braunstein wird mit konzentrierter Schwefelsäure und Oxalsäure erwärmt, das Kohlensäuregas, ehe es entweichen kann, seiner Feuchtigkeit beraubt und aus dem Gewichtsverluste, der trockenen CO_2 entsprechend, auf das vorhandene MnO_2 geschlossen. Die ursprünglich im Braunstein vorhandene Kohlensäure muß natürlich berücksichtigt werden. Diese Methode teilt die (heut für weit größer, als früher angenommen, erkannte) Ungenauigkeit aller derer, welche auf Gewichtsunterschieden ziemlich schwerer Glasapparate beruhen, hat aber auch noch andere Fehlerquellen, vor allem die schwierige Aufschließbarkeit mancher Braunsteine. Eine Abänderung derselben, bestehend in direkter Wägung der CO_2 nach Absorption in Natronkalk, hilft dem nur teilweise ab.

Bessere Resultate gibt die titrimetrische Benutzung derselben Reaktion, nämlich Zurücktitrierung der nicht verbrauchten Oxalsäure mit Chamäleon; aber auch diese Methode hat in der Fabrikpraxis keine weitere Verbreitung gefunden, und es sei deshalb nur auf Lunges Sodaindustrie III, 247 verwiesen.

Dieselbe Hinweisung sei für die Bunsensche Methode gegeben: Kochen mit konzentrierter Salzsäure, Auffangen des entwickelten Chlors in Jodkaliumlösung und Titrieren des ausgeschiedenen Jods mit Thio-

sulfatlösung. Prinzipiell sollte diese Methode die beste sein, schon darum, weil sie am meisten der technischen Verwendung des Braunsteins entspricht; aber sie gibt nur bei peinlicher Einhaltung verschiedener Vorsichtsmaßregeln und Anstellung von Parallelversuchen richtige Resultate und wird daher, obwohl ihre Handhabung durch bequeme Apparate erleichtert worden ist, heutzutage in den Fabriken und Handelslaboratorien wohl nur sehr wenig benutzt.

Am gebräuchlichsten ist die Eisenvitriol-Methode von Levol und Poggiale, welche in der ihr von mir gegebenen Form für den Großhandel als maßgebend angenommen worden ist, da sie, bei großer Bequemlichkeit, durchaus genaue und auch in verschiedenen Händen übereinstimmende Resultate gibt. Sie wird, wie folgt, ausgeführt:

Man wägt 1,0875 g des feinst gepulverten und längere Zeit bei 100° getrockneten Braunsteins ab, bringt ihn in einen mit Bunsenschem Kautschukventil oder besser mit dem Contatschen Aufsatz versehenen Auflösungskolben (Fig. 39, S. 123), setzt hierzu 75 ccm (in drei Pipettenfüllungen à 25 ccm) von einer Lösung von 100 g reinem Eisenvitriol und 100 ccm konzentrierter reiner Schwefelsäure in 1 Liter Wasser, deren Titer mit derselben Pipette gegenüber einer Halbnormal-Chamäleonlösung (vgl. S. 120) an demselben Tage genau ermittelt worden ist, verschließt den Kolben mit seinem Ventilstopfen und erhitzt so lange, bis der Braunstein sich bis auf einen nicht mehr dunkel gefärbten Rückstand zersetzt hat. Während des Erkaltens muß das Bunsen-Ventil gut schließen, was man am Zusammenklappen des Kautschukröhrchens sieht. Da hierbei zuweilen durch den äußeren Luftdruck der Kolben springt, so ist der Contatsche Aufsatz (S. 123) weitaus vorzuziehen, bei dem während des Erkaltens Natriumbikarbonatlösung in den Kolben eintritt und die frei werdende Kohlensäure ohne Druckänderung den Luftsauerstoff abhält. Nach völligem Erkalten verdünnt man mit 100—200 ccm Wasser und titriert mit Chamäleon, bis beim Umschwenken die schwache Rosafarbe nicht mehr augenblicklich verschwindet, sondern wenigstens $^1/_2$ Minute stehen bleibt (spätere Entfärbung wird nicht beachtet). Die jetzt gebrauchte Menge Chamäleon wird von der den 75 ccm Eisenlösung entsprechenden abgezogen; von dem Reste entspricht jedes Kubikzentimeter 0,02175 g oder bei obiger Einwage 2 Proz. MnO_2.

Eine andere, zur Kontrolle der vorigen sehr brauchbare und durch ihre ungemein schnelle Ausführbarkeit ausgezeichnete Methode ist die von mir ausgearbeitete gasvolumetrische Bestimmung des Mangandioxyds durch Wasserstoffsuperoxyd[1]). Die hierbei benutzte

[1]) Lunge, Berl. Ber. 1885, S. 1872; Zsch. angew. Ch. 1890, 8. A. Baumann hat diese Methode nochmals beschrieben (ebend. 1890, 75), aber ohne das

Reaktion ist: $MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2H_2O + O_2$. Es wird also, bei Anwendung von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd, genau die doppelte Menge von Sauerstoff entwickelt, als dem „aktiven" Sauerstoff des Braunsteins entspricht. Jedes ccm des entwickelten Sauerstoffs, auf 0° und 760 mm reduziert, entspricht 0,003885 MnO_2. Will man die Rechnung ersparen, so wägt man, bei kleinen „Nitrometern", 0,1943 g Braunstein ab, wo dann jedes ccm des Gases = 2 Proz. MnO_2; bei größeren Instrumenten wägt man 0,3885 g ab, wo dann jedes ccm Gas = 1 Proz. MnO_2 ist.

Die Operation wird im „Nitrometer mit Anhängefläschchen", wie S. 156 beschrieben, ausgeführt, wobei man das Gasvolumen dann, wie S. 157 bemerkt, auf 0°, 760 mm und Trockenheitszustand reduzieren muß. Bequemer ist die Anwendung des „Gasvolumeters", S. 158, bei dem diese Reduktion auf mechanischem Wege ausgeführt, also alle und jede Rechnung erspart wird.

Zu erwähnen sind für diesen speziellen Fall folgende Einzelheiten: Der Braunstein muß äußerst fein gepulvert sein, damit er sich vollständig zersetzt. Die abgewogene Menge wird in den äußeren Raum des Anhängefläschchens geschüttet, ohne daß etwas in das am Boden angeschmolzene innere Gefäß gelangen darf; dazu kommen einige ccm verdünnte Schwefelsäure, um die Karbonate zu zersetzen. Dann gießt man in das innere Gefäß eine zur Zersetzung mehr als hinreichende Menge Wasserstoffsuperoxyd, setzt den am Nitrometerhahn hängenden Kautschukstopfen dicht auf und gleicht den dadurch im Fläschchen entstandenen Druck durch Lüften des Hahnes wieder aus, so daß das Quecksilber wieder auf den Nullpunkt kommt. Beim Aufsetzen des Stopfens und beim späteren Schütteln hält man das Fläschchen immer nur am Halse, um Erwärmung durch die Hand zu verhüten; noch sicherer ist es, wenn man das Fläschchen vor und nach der Operation in einem mit Wasser von der Zimmertemperatur gefüllten Gefäße mindestens 10 Minuten stehen läßt. Nach der Einstellung des Quecksilbers auf 0° neigt man das Fläschchen, so daß das Wasserstoffsuperoxyd aus dem inneren Rohre auf den Braunstein fließt, und schüttelt, aber nur zwei Minuten lang, weil sonst aus dem Wasserstoffsuperoxyd durch die unlöslichen Körper des Braunsteins spontan Sauerstoff entwickelt werden kann. Längeres Warten oder Schütteln nützt doch nichts; wenn infolge zu unvollkommenen Pulverns der Braunstein nicht gleich vollständig zersetzt wird,

---

mindeste wirklich neue hinzuzufügen; denn daß man das entwickelte Sauerstoffgas nicht grade bloß in einem Nitrometer oder Gasvolumeter, sondern auch in einem Azotometer oder in einem beliebigen anderen Gasmeßapparate auffangen kann, versteht sich doch von selbst. Vgl. auch Lunges Sodaind. III, 249.

was sich durch schwarze Stellen in dem sonst hellfarbigen Silikatrückstande zeigt, so hilft dem auch langes Schütteln nicht ab, während dadurch spontane Sauerstoffentwickelung befördert wird. Man muß also nur ganz kurze Zeit schütteln und sofort nach Ausgleich der Temperatur die Quecksilberniveaus einstellen und ablesen.

Das Gas kann in diesem Falle als ein mit Feuchtigkeit gesättigtes betrachtet werden, muß also mit einem „feuchten Reduktionsrohre" (S. 460) reduziert werden, oder, falls das Instrument ein trocknes Reduktionsrohr besitzt, in der S. 161 beschriebenen Weise behandelt werden, um die Reduktion in richtiger Weise zu bewerkstelligen.

A. Baumann, der diese Methode ebenfalls, aber mit einem Azotometer (S. 114; vgl. S. 486 Anm.) anwendet, will die Umrechnung des Gasvolums auf 0° und 760 mm dadurch vermeiden, daß er jedesmal eine der Temperatur und dem Barometerstande entsprechende Menge von Braunstein abwägt, wofür er eine Tabelle (Zsch. ang. Ch. 1890, 78) berechnet hat. Wir verzichten auf deren Abdruck, da Baumann auf meinen Einwurf (ebend. S. 136), diese Tabelle verursache bei irgend welcher Änderung der Temperatur zwischen der Einwage und der Analyse Irrtümer (für 1° C. schon 0,4 Proz.), antwortet, er habe sich derselben bei seinen eigenen Versuchen garnicht bedient (ebend. 1891, S. 337, Sp. 2, Z. 3).

Auf dieselbe Reaktion hat A. Baumann (a. a. O. 1890, 72) auch eine Titriermethode gegründet; man läßt den Braunstein auf überschüssiges, auf Chamäleon gestelltes H_2O_2 wirken und titriert diesen Überschuß mit Chamäleon zurück. Das käufliche Wasserstoffsuperoxyd wird mit so viel verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) versetzt, daß die Mischung etwa ihr gleiches Volumen Chamäleon zersetzen kann. Für die Analyse wägt man 0,4—1,0 g des feinst gepulverten Braunsteins ab, bringt die Probe in ein hohes Becherglas (oder in einen Kolben) und läßt sogleich genau 50 ccm der Wasserstoffsuperoxydlösung zufließen. Man läßt unter mehrmaligem Umschütteln $^1/_2$ Stunde lang stehen und titriert hierauf das unzersetzt gebliebene Wasserstoffsuperoxyd mit Chamäleon zurück. Hat man 5—10 Proben zugleich zu untersuchen, so ist die erste Probe schon zum Titrieren fertig, wenn die letzte eben mit der abgemessenen Menge Wasserstoffsuperoxyd versetzt worden ist, und sämtliche Proben können nun in derselben Reihenfolge, in welcher die Wägungen und Messungen des Superoxydes stattgefunden haben, titriert werden. Bei Braunsteinen, welche durch die Zersetzung eine stark trübe, braune Flüssigkeit bilden, ist das genaue Titrieren etwas erschwert. Um dennoch ganz genaue Resultate zu erhalten, bringt man die abgewogene Probe gleich in ein 100 ccm fassendes Kölbchen und läßt in demselben nach Zusatz des Wasserstoffsuperoxydes die Zer-

setzung vor sich gehen. Nach $^1/_2$stündigem Stehen füllt man zur Marke auf, filtriert durch ein doppeltes Filter, titriert 50 ccm des Filtrates und verfährt nach der Verdoppelung der verbrauchten ccm mit der Berechnung wie oben.

Mac Lachlan (Proc. Chem. Soc. **19**, 216; Chem. Cbl. 1904, I, 117) behauptet, daß die Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs in einer Wasserstoffsuperoxydlösung mittels einer angesäuerten Kaliumpermanganatlösung gänzlich unzuverlässig sei. Dies kann sich nur auf Titration beziehen, was demnach auch die Baumannsche Titriermethode bis auf weitere Prüfung als unrichtig hinstellen würde. Für die Richtigkeit der früher von mir wie oben beschriebenen gasvolumetrischen Analyse habe ich dagegen sehr zahlreiche Beweise in eigenen Versuchen.

3. Kohlensäure. Die Bestimmung derselben ist wichtig, weil durch die Kohlensäure das Chlor in einer für die Chlorkalkdarstellung sehr schädlichen Weise verunreinigt wird. Spuren davon erkennt man, wenn man das Braunsteinpulver in einem Uhrglase mit Wasser anrührt, bis sämtliche ihm anhaftende Luftbläschen ausgetrieben sind, dann etwas verdünnte Salzsäure zusetzt und die Oberfläche der Flüssigkeit von der Seite her betrachtet; die Kohlensäure zeigt sich in Form kleiner prickelnder Gasblasen, welche eine Verwechselung mit Luftblasen nicht zulassen. Die quantitative Bestimmung erfolgt entweder gewichtsanalytisch durch Austreiben mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure und Auffangen in Natronkalk oder besser und schneller gasvolumetrisch nach S. 171. Mehr als 1 Proz. CO_2 soll in gutem Braunstein nicht vorkommen.

4. Bestimmung der zur Zersetzung nötigen Salzsäure. Man löst in einem Kolben mit Rückflußkühler 1 g Braunstein in 10 ccm starker Fabriksalzsäure, deren Gehalt durch Titrieren ermittelt wurde, unter Anwendung von Wärme. Die erkaltete Lösung wird mit Normalnatronlauge versetzt, bis rotbraune Flocken von Eisenoxydhydrat entstehen, welche sich beim Umschütteln nicht mehr auflösen. Die hierzu verbrauchte Natronlauge wird auf die Stärke der zum Lösen des Braunsteins angewendeten Salzsäure berechnet und die so ermittelte Menge überschüssiger Säure von den zuerst angewendeten 10 ccm abgezogen.

Nach Débourdeaux (C. r. **138**, 88; Ch. Cbl. 1904, I, 542) soll man den Chlorwert und den Salzsäureverbrauch des Braunsteins in einer Operation bestimmen, indem man mit einem Gemisch von Oxalsäure und Schwefelsäure zersetzt und die erstere mit Chamäleon, den Aciditätsverlust mit Ammoniak und Fluorescein zurücktitriert. Zeitersparnis wird dabei kaum eintreten.

II. Kalkstein.

Über die für Chlorkalkbereitung best taugliche Beschaffenheit des Kalksteins vgl. Lunges Sodaind. III, 386. Für den Weldonprozeß gilt ziemlich dasselbe. In beiden Fällen kommt viel auf die Abwesenheit von Magnesia an. Die technische Prüfung geschieht wie folgt:

1. Unlösliches. 1 g wird mit Salzsäure behandelt, der Rückstand ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Bei Vorhandensein erheblicher Mengen von organischer Substanz wägt man das bei 100° getrocknete Filter und glüht erst dann; die Differenz = der organischen Substanz.

2. Kalk. Man löst 1 g in 25 ccm Normalsalzsäure und titriert mit Normalnatronlauge zurück. Die von dieser verbrauchten ccm werden von 25 abgezogen. Der Rest, multipliziert mit 2,806, gibt den Prozentgehalt von CaO oder, multipliziert mit 5,006, den Prozentgehalt von $CaCO_3$, wobei aber MgO mit als CaO gerechnet ist, was bei den für Soda- und Chlorkalkfabrikation in Verwendung kommenden Kalksteinen zulässig ist, da sie sehr wenig MgO enthalten sollen.

Aus demselben Grunde kann man auch den Kalkgehalt durch Bestimmung der Kohlensäure hinreichend genau ermitteln.

Hierzu bedient man sich häufig der Apparate, in denen die Substanz gleich mit der zur Austreibung der Kohlensäure dienenden Säure zusammen gewogen wird, jedoch so, daß die Säure erst nach dem Wägen zufließen kann, und daß das entweichende CO_2-Gas getrocknet wird, worauf man durch Rückwägen sein Gewicht erfährt. Von diesen Apparaten gibt es außerordentlich viele Formen; bei Treadwell, S. 254, ist derjenige von Bunsen ausführlich beschrieben. Am schnellsten und zugleich am genauesten verfährt man gasvolumetrisch nach S. 171. Wenn man 0,4459 g des Musters abwägt, so entspricht jedes ccm auf 0° und 760 mm reduziertes Kohlensäuregas immer 1 Proz. $CaCO_3$.

Bei Kalksteinen, welche erheblichere Mengen von Sesquioxyden enthalten, müßte man diese erst durch Ammoniak (vollständig kohlensäurefrei zu machen!) ausfällen und dann den Kalk als Oxalat fällen, wobei bekanntlich bei genaueren Arbeiten die Niederschläge immer wieder aufgelöst und nochmals gefällt werden müssen; vgl. S. 412. Man erspart sich dies nach Passon (Zsch. angew. Ch. 1898, 776), wenn man die saure Lösung der Substanz mit Phenolphtalein versetzt, so viel Ammoniak hinzufügt, daß neben dem entstehenden Niederschlag deutliche Rotfärbung eintritt, dann durch 10 proz. Zitronensäurelösung die alte Farbe wieder herstellt und zugleich den Niederschlag mit auflöst, noch weitere 10 ccm Zitronensäurelösung zufügt, mit Wasser verdünnt und in der siedenden Flüssigkeit den Kalk durch Ammoniumoxalat ausfällt, wobei Fe, Al, Mg und H_3PO_4 nicht störend einwirken.

3. Magnesia wird meist nur bei dem für Braunsteinregenerierung oder Chlorkalkfabrikation dienenden Kalkstein bestimmt. Man löst 2 g des Kalksteins in Salzsäure, fällt den Kalk mit NH_3 und oxalsaurem Ammon und bestimmt die Magnesia im Filtrat durch Fällen mit phosphorsaurem Natron; ausführlicher S. 412.

4. Eisen wird meist nur in dem für Chlorkalkfabrikation dienenden Kalkstein bestimmt. Man löst 2 g in Salzsäure auf, reduziert die Lösung mit Zink, verdünnt, setzt etwas eisenfreie Manganlösung zu und titriert mit Chamäleon, wie S. 384 genauer beschrieben.

III. Kalk.

a) Gebrannter Kalk.

1. Bestimmung des freien CaO. Man wägt 100 g eines möglichst gut gezogenen Durchschnittsmusters des Ätzkalks ab, löscht sorgfältig, bringt den Brei in einen Halbliterkolben, füllt zur Marke auf, pipettiert unter Umschütteln 100 ccm heraus, läßt diese in einen Halbliterkolben fließen, füllt auf und nimmt von dem gut gemischten Inhalte 25 ccm (= 1 g Ätzkalk) zur Untersuchung. Man setzt hierzu ein wenig einer alkoholischen Lösung von Phenolphtalein und titriert mit Normalsalzsäure, bis die Rosafarbe verschwunden ist, was eintritt, wenn aller freier Kalk gesättigt, aber $CaCO_3$ noch nicht angegriffen ist. Jedes ccm der Normalsalzsäure = 0,02806 g CaO. Man muß diese Operation langsam und unter gutem Umschütteln vornehmen, vgl. S. 86. Dann, aber nur in diesem Falle, gibt sie sehr genaue Resultate.

Zur Bestimmung des löschbaren Kalks hat C. Stiepel in Berlin, Invalidenstr. 106, ein Kalkkalorimeter konstruiert, beruhend auf der Tatsache, daß bei der Reaktion $CaO + H_2O$ — 51500 W. E. frei werden. Wie man sich denken kann, sind die Angaben dieses Apparates nicht sehr genau und nach Mitteilungen aus Fachkreisen soll derselbe zuweilen ganz versagen.

Maynard (Chem. News 1903, 87, 109; aus Bull. soc. chim. [3] 27, No. 16) bestimmt freien Ätzkalk neben anderen Körpern durch Extrahieren mit reinem Glyzerin bei 40° in einem Thermostaten während 5 Tagen, unter öfterem Umschütteln. Man filtriert dann die auf 60° erwärmte Flüssigkeit und bestimmt in einem aliquoten Teile den freien Kalk.

2. Bestimmung der Kohlensäure. Man titriert CaO und $CaCO_3$ zusammen durch Auflösen in Normalsalzsäure und Zurücktitrieren mit Normalnatron; durch Abziehen der nach No. 1 bestimmten Menge von CaO erhält man die Menge des $CaCO_3$. Für ganz genaue Bestimmungen treibt man die CO_2 durch Salzsäure aus und bestimmt wie nach S. 171.

b) Gelöschter Kalk.

1. Wasser. Man wägt aus einem verschlossenen Wiegeröhrchen ca. 1 g ab und erhitzt im Platintiegel allmählich, zuletzt bis zur starken Rotglut, läßt im Exsikkator erkalten und wägt zurück; der Gewichtsverlust ist = Wasser + Kohlensäure.

2. Kohlensäure wird wie oben (a No. 2) bestimmt.

3. Gehalt der Kalkmilch an Ätzkalk auf aräometrischem Wege nach Blattner (Dingl. Journ. 250, 464). Bei dünner Kalkmilch liest man schnell ab, damit der Kalk sich nicht absetzt. Bei dicker Kalkmilch, für welche man keinen zu engen Zylinder anwenden darf, steckt man das Aräometer leicht hinein und dreht den Zylinder langsam auf dem Tische herum, so daß er schwache Erschütterungen erleidet, bis die Spindel nicht mehr weiter einsinkt. Die Tabelle gilt für 15°.

Grad Baumé	Gewicht von 1 Liter g	CaO im Liter g	Grad Baumé	Gewicht von 1 Liter g	CaO im Liter g
1	1007	7·5	16	1125	159
2	1014	16·5	17	1134	170
3	1022	26	18	1142	181
4	1029	36	19	1152	193
5	1037	46	20	1162	206
6	1045	56	21	1171	218
7	1052	65	22	1180	229
8	1060	75	23	1190	242
9	1067	84	24	1200	255
10	1075	94	25	1210	268
11	1083	104	26	1220	281
12	1091	115	27	1231	295
13	1100	126	28	1241	309
14	1108	137	29	1252	324
15	1116	148	30	1263	339

B. Betriebskontrolle.

I. Darstellung von Chlor mittels natürlichen Braunsteins.

Hierbei beschränkt sich die Kontrolle auf die Untersuchung der sauren Manganlaugen aus den Chlorentwicklern auf ihren Gehalt an freier Säure. Zu diesem Zwecke titriert man sie einfach mit Normalnatronlauge und nimmt als Endpunkt der Reaktion das Auftreten von sich beim Umschütteln nicht auflösenden Flocken von Eisenhydroxyd an. Gute Endlaugen können bei indirekter Heizung des Chlorentwicklers

bis auf einen Rückstand von 5 Proz. freiem HCl herunterkommen; meist zeigen sie 6 Proz. und darüber, namentlich bei Heizung mit offenem Dampfe.

II. Weldon-Verfahren[1]).

Die bei diesem Verfahren entstehenden Laugen werden wie folgt geprüft:

Die Endlauge aus den Chlorentwicklern wird auf freie Säure wie diejenige von natürlichem Braunstein a. v. S. geprüft, soll aber höchstens 1 Proz. HCl enthalten. Zuweilen untersucht man sie auf ihren Mangangehalt nach demselben Verfahren wie den Weldon-Schlamm (s. u.).

Die neutralisierte bezw. geklärte Lauge wird auf ihre Neutralität gegen Lackmus und äußerliche Klarheit geprüft, ferner auf ihren Gehalt an Chlorcalcium durch Fällung mit Oxalsäure aus essigsaurer Lösung; vgl. Lunge, Sodaind. III, 310.

Während der Oxydation selbst muß man öfters den Schlamm in der unten beschriebenen Weise untersuchen, um den Gang der Arbeit zu kontrollieren; vgl. Lunge, Sodaind. III, 314.

Die vom verdickten Manganschlamm ablaufende Chlorcalciumlauge wird auf Freisein von mechanisch mitgeführtem Manganschlamm geprüft.

Der Abfallschlamm aus den Klärgefäßen bezw. den Filterpressen soll auf Mangan (gelöstes und gefälltes) geprüft werden.

Die für den Weldonprozeß bestimmte Salzsäure soll so wenig Schwefelsäure wie möglich enthalten.

Untersuchung des Weldon-Schlamms.

1. Bestimmung des MnO_2 im Weldon-Schlamm. Man bestimmt den Wert einer sauren Eisenlösung (100 g krystallisierter Eisenvitriol + 100 ccm konzentrierte reine Schwefelsäure in 1 l) gegenüber einer Halbnormal-Chamäleonlösung (vgl. 120), indem man 25 ccm der ersteren mit 100—200 ccm kaltem Wasser verdünnt und das Chamäleon aus einer Glashahnbürette zusetzt, bis beim Umschwenken die Rosafarbe nicht mehr augenblicklich verschwindet, sondern mindestens $^1/_2$ Minute stehen bleibt (spätere Entfärbung wird nicht beachtet). Diese Probe muß einmal an jedem Beobachtungstage vorgenommen werden; die dafür verbrauchten Kubikzentimeter Chamäleon heißen x.

Man pipettiert nun wiederum 25 ccm der Eisenlösung in ein Becherglas, entnimmt mittels einer Pipette 10 ccm des Manganschlamms, welcher unmittelbar vorher in der Flasche gut umgeschüttelt worden ist (Um-

[1]) Nach den von mir abgeänderten Methoden von Weldon.

rühren genügt nicht), spritzt die Pipette außen ab, läßt jetzt erst ihren Inhalt in das Becherglas zu der Eisenlösung laufen und wäscht den inwendig hängen gebliebenen Schlamm mit der Spritzflasche nach. Nachdem sich beim Umschwenken alles gelöst hat, wird mit ca. 100 ccm Wasser verdünnt und mit Chamäleon austitriert; die verbrauchten Kubikzentimeter des letzteren heißen y. Man findet nun die Menge des MnO_2 in Gramm pro Liter des Schlammes durch die Formel: $2{,}175\,(x - y)$.

2. Gesamt-Mangangehalt des Schlammes, ausgedrückt als (theoretisch mögliches) MnO_2 in Gramm pro Liter des Schlammes. Man entnimmt 10 ccm des letzteren mit derselben Vorsicht wie in No. 1, kocht mit starker Salzsäure bis zur Verjagung des Chlors, stumpft den Überschuß der Säure mit gepulvertem Marmor oder gefälltem Calciumkarbonat ab, setzt konzentrierte filtrierte Chlorkalklösung zu, kocht einige Minuten, bis die Farbe des Ganzen stark rot wird und dabei noch überschüssiger Chlorkalk zu riechen ist, und zerstört die rote Farbe wieder durch tropfenweisen Zusatz von Alkohol. Sämtliches Mangan ist jetzt im Zustande von MnO_2, welches man abfiltriert und auswäscht; man versäume nicht zu prüfen, ob das Filtrat sich mit Chlorkalklösung noch bräunt, also noch Mangan enthält, was natürlich nicht der Fall sein soll. Das Auswaschen wird fortgesetzt, bis das Waschwasser mit Jodkalium-Stärkepapier keine Reaktion mehr gibt. Das Filter mit dem Niederschlage wird in 25 ccm der sauren Eisenlösung (vgl. No. 1) geworfen; wenn sich nicht alles MnO_2 löst, setzt man weitere 25 ccm der Eisenlösung zu, verdünnt mit 100 ccm Wasser und titriert mit Chamäleon zurück. Berechnung wie in No. 1.

3. Bestimmung der „Basis", d. i. der Monoxyde des Schlammes, welche HCl beanspruchen, aber kein Chlor abgeben. Die Basis kann aus Kalk, Magnesia, Eisenoxydul und Manganoxydul bestehen.

Man verdünnt 25 ccm (bei sehr hoher Basis 50 ccm) Normal-Oxalsäurelösung (63 g kryst. Oxalsäure in 1 l) auf ca. 100 ccm, erwärmt auf 60—80°, setzt 10 ccm Manganschlamm aus einer Pipette mit derselben Vorsicht wie in No. 1 zu und schüttelt, bis der Niederschlag rein weiß, nicht mehr gelblich erscheint, was bei obiger Temperatur sehr bald eintritt. Man verdünnt nun auf 202 ccm (die 2 ccm entsprechen dem Volumen des Niederschlages und werden in einem 200 ccm-Kolben durch einen Feilstrich bezeichnet), gießt durch ein trocknes Faltenfilter und titriert 100 ccm des Filtrats mit Normalnatronlauge zurück[1]). Die verbrauchten Kubikzentimeter Normalnatronlauge heißen z. Die Oxalsäure dient 1. zur Zersetzung mit MnO_2 in MnO und CO_2, 2. zur Sättigung

[1]) Man muß hier als Indikator Lackmustinktur oder Phenolphtalein gebrauchen. Methylorange ist für Oxalsäure nicht verwendbar (vergl. S. 77).

des neu entstehenden MnO, 3. zur Sättigung der ursprünglich vorhandenen Monoxyde etc. inkl. MnO, d. i. der „Basis", 4. der unverbrauchte Rest ist = 2 z. Der Posten 1 ist gleich dem Posten 2 und beide zusammen gleich der Größe x—y von der MnO_2-Bestimmung in No. 1, weil die Oxalsäure normal, das Chamäleon aber nur halbnormal ist. Der Posten 3 entspricht der ursprünglich angewendeten Menge Oxalsäure, also 25 (resp. 50) ccm, abzüglich x—y und 2 z, also ist diese Größe $w = 25$ (resp. 50) $- (x + 2z) + y$. Unter „Basis" versteht man nun das Verhältnis des Postens 3, ausgedrückt durch w, zu dem Posten 1, ausgedrückt durch $\frac{x-y}{2}$ (weil das Natron normal, das Chamäleon halbnormal ist); sie ist also $= \frac{2w}{x-y}$. Bei Anwendung von 25 ccm Oxalsäurelösung ist sie $= \frac{50 - 2x - 4z + 2y}{x-y} = \left(\frac{50 - 4z}{x-y}\right) - 2$, oder bei Anwendung von 50 ccm Oxalsäure $= \left(\frac{100 - 4z}{x-y}\right) - 2$.

III. Deacon-Verfahren.

Bei diesem muß erstens die Beschaffenheit des aus den Sulfatschalen austretenden Gemisches von Chlorwasserstoffgas und Luft, und zweitens diejenige des aus dem „Zersetzer" austretenden Gasgemisches untersucht werden.

Bei dem Gase aus den Sulfatpfannen kommt es nur auf das Verhältnis zwischen HCl und dem Gesamtvolumen des (im übrigen wesentlich aus atmosphärischer Luft bestehenden) Gases an. Man ermittelt dies, indem man mittels eines Aspirators Gas absaugt, das, ehe es in den Aspirator gelangt, durch titrierte Natronlauge, die mit Lackmus oder Methylorange gefärbt ist, streichen muß. In dem Augenblicke, wo der Farbenumschlag erfolgt ist, wird die Absaugung eingestellt und das Volumen der rückständigen Luft durch dasjenige des ausgeflossenen Wassers ermittelt. Da die der Natronlauge entsprechende Menge HCl eine konstante ist und diejenige der den HCl begleitenden Luft dem Wasservolumen entspricht, so ist das Verhältnis leicht zu berechnen. Das Prinzip sowie der anzuwendende Apparat ist genau dasselbe, wie bei der durch mich abgeänderten Reichschen Methode für Untersuchung der Schwefelröstgase (S. 302).

In dem Gase aus den Zersetzern bestimmt man meist nur das freie Chlor und den unveränderten Chlorwasserstoff, ausnahmsweise auch noch Wasserdampf und Kohlensäure.

1. Bestimmung des Verhältnisses von freiem Chlor und unverändertem HCl (Zersetzungsgrad).

Absaugen der Gase durch Natronlauge und Titrieren auf bleichendes Chlor und Gesamtchlor führt nicht zum Ziel, weil dabei Bildung von Chlorat nicht zu vermeiden ist (vgl. Cl. Winkler, Industriegase II, 318). Dies wird umgangen durch folgendes in den Deaconschen Fabriken ausgeübte Verfahren.

Man saugt 5 l des aus dem Zersetzer (Decomposer) kommenden Gases ab, wobei der Apparat so dicht wie möglich an den Zersetzer herangebracht wird, und absorbiert HCl und Cl in 250 ccm Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1,075, welche auf 2—3 Flaschen verteilt ist. Die Zeit der Absaugung sollte mit der zur Durchsetzung einer Beschickung in der Sulfatpfanne erforderlichen stimmen. Man vereinigt den Inhalt aller Flaschen und verdünnt auf 500 ccm.

1. Hiervon pipettiert man 100 ccm in den Ventilkolben, Fig. 39, S. 123, setzt eine nach S. 486 bereitete und mit Chamäleon verglichene saure Ferrosulfatlösung hinzu und bringt zum Kochen. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 200 ccm Wasser und titriert mit Halbnormal-Chamäleon, wovon man x ccm braucht; y heiße die für die 25 ccm der Eisenlösung erforderliche Menge Chamäleon.

2. Zu 10 ccm der obigen alkalischen Lösung setzt man ein wenig Lösung von SO_2 und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei der Geruch nach SO_2 deutlich hervortreten soll. Man erhitzt zum Kochen, läßt abkühlen, zerstört nötigenfalls noch vorhandenes SO_2 durch einige Tropfen Chamäleon, neutralisiert mit reiner Soda, verdünnt mit Wasser, setzt etwas neutrales Kaliumchromat zu und titriert mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung auf rot, wozu man z ccm brauche. Dann zeigt der Ausdruck $\frac{50\,x - y}{z}$ die prozentische Zersetzung der Salzsäure und $43{,}53 + \frac{\frac{x-y}{8}}{z}$ die Zahl der Volume Luft auf 1 Volumen HCl. Wenn statt 5 l Gas ein anderes Volumen abgesaugt worden ist, so verändert sich die Konstante 43,53 in $\frac{1{,}624\,n}{50 \times 0{,}003646}$, wobei angenommen ist, daß im übrigen genau wie oben verfahren wird, und daß ein Liter HCl bei 50° und 760 mm Druck 1,624 g wiegt.

Younger (Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, 88 u. 1890, 159) absorbiert die Gase durch eine Lösung von arseniger Säure, wobei er sich eines Aspirators bedient, der die direkte Ablesung des Gewichtes Chlor in der Raumeinheit des Gases gestattet. Durch Titration derselben Flüssigkeit mit Silbernitrat erfährt man dann den Gehalt des Gases an Chlorwasserstoff. Zur Absorption dient ein Zylinder, enthaltend 100 ccm einer wässerigen Arsenigsäurelösung, von welcher 1 ccm 0,15422 grain

(1 grain = 0,0648 g) Chlor entspricht. Der beschickte Zylinder schließt sich an das in der Fig. 122 sichtbare Fläschchen *B*, welches eine Lösung von etwa 1 g Jodkalium in Wasser enthält. Die Arsenlösung wird durch sehr wenig Indigkarmin blau gefärbt. In dem Aspirator *C* ist ein Raum von 1 Kubikfuß (0,0283 cbm) in beliebig viele, z. B. 112 Teile geteilt. An der einen Seite des Wasserstandglases sind die Ablesungen für die grains Chlor pro 1 Kubikfuß Gas, während an der anderen Seite auf denselben Linien das entsprechende Volum der durchgesaugten Gasmengen angegeben ist. Bei Beendigung eines Versuches wird zunächst aus dem Jodkalium Jod frei und gleich darauf der Indigkarmin gebleicht, worauf man die Aspiration unterbricht und abliest. Bezeichnet z. B. *E* 1 Kubikfuß und steht das Wasser bei Beendigung des Versuches auf *E*, so enthält 1 Kubikfuß Gas 15,432 grains Chlor. Steht das Wasserniveau auf $^1/_2$ Kubikfuß, so enthält das Gas 30,864 grains Chlor pro 1 Kubikfuß u. s. f.

Fig. 122.

Zur Bestimmung der Salzsäure titriert man nach der Aspiration 10 ccm der gebrauchten Arsenlösung mit $^1/_{10}$ N.-Silbernitrat. Enthielt das Gas keine Salzsäure, so sind 28,2 ccm der Lösung erforderlich, und zwar für die aus dem Chlor erzeugte Salzsäure. Die über 28,2 ccm hinaus nötige Menge Silbernitrat entspricht der in dem Gase vorhandenen Salzsäure.

Das in der Jodkaliumflasche frei gewordene Jod entspricht etwa 0,2—0,3 grains Chlor. Die Vorlage mit Jodkalium ist als Indikator nicht nötig und dient im wesentlichen nur, um zu sehen, ob die Aspiration nicht zu schnell erfolgt und Chlor unabsorbiert aus der Arsenlösung entweicht.

In seiner zweiten Mitteilung gibt Younger folgende Anleitung zur Untersuchung der Deacon-Gase: Man saugt eine bestimmte Gasmenge zunächst durch gewogene Flaschen mit konz. Schwefelsäure (Gewichtszunahme = Wasser), hierauf durch ein Rohr mit Arsenlösung zur Absorption von Chlor und Chlorwasserstoff (wie oben) und zuletzt durch einen Sauerstoffabsorptionsapparat.

Aus Winkler (a. a. O.) sei hier folgendes, die Rechnungen erläuternde Beispiel angeführt.

Die jeweils zu den beiden Bestimmungen angewendeten 100 ccm Flüssigkeit entsprechen 1 l Gas. Man habe nun gebraucht 1. 50 ccm Arsenlösung = 50 × 0,0025 = 0,125 g wirksames Chlor; 2. 100 ccm

Silberlösung = 100 × 0,0025 = 0,250 g Gesamtchlor, so ergibt sich der Grad der Zersetzung aus der Proportion:

$$0{,}250 : 0{,}125 = 100 : x$$
$$x = 50 \text{ Proz.}$$

Auf solche Weise ermittelt man also zunächst das Maß der eingetretenen Zersetzung und das im Gase obwaltende Verhältnis zwischen Chlor und Chlorwasserstoff.

Will man nun aber ferner wissen, mit wieviel Volumprozenten des einen und des anderen Gases das Gasgemenge den Deaconschen Zersetzer verläßt, so hat man zunächst das Gewicht des gefundenen wirksamen Chlors in Kubikzentimeter umzurechnen. 1 ccm Cl = 0,003158 g; somit entsprechen die gefundenen 0,125 g Cl = 39,3 ccm Cl pro Liter nicht absorbierten Gases. Ferner berechnet man den Salzsäuregehalt, welcher ja gleichzeitig durch die vorgeschlagene Natronlauge zur Absorption gelangte, während die übrigen Gasbestandteile, Sauerstoff und Stickstoff, den nicht absorbierbaren, direkt gemessenen Gasrest ausmachten. Als Salzsäure war die Hälfte des Gesamtchlors vorhanden

$$= \frac{0{,}250}{2} = 0{,}125 \text{ g Cl} = 0{,}1285 \text{ g HCl}.$$

1 ccm HCl wiegt 0,001624 g, folglich entsprechen

$$0{,}1285 \text{ g} = 78{,}8 \text{ ccm HCl}$$

pro Liter nicht absorbierten Gases. Hiernach setzte sich das Gas, wie es den Zersetzer verließ, zusammen aus:

1000,0 ccm Sauerstoff und Stickstoff,
78,8 - Chlorwasserstoff,
39,3 - Chlor

oder in Volumprozenten ausgedrückt:

89,44 Vol.-Proz. Sauerstoff und Stickstoff,
7,04 - - Chlorwasserstoff,
3,52 - - Chlor.

2. Den Chlorwasserstoffgehalt des Gases vor der Zersetzung nach Volumprozenten ermittelt man aus der Bestimmung des Gesamtchlors wie folgt.

Die gefundenen 0,250 g Gesamtchlor entsprechen 0,257 g oder 157,6 ccm HCl. Folglich bestand das in die Zersetzer einströmende Gas aus

1000,0 ccm Luft,
157,6 - Chlorwasserstoff,

was auf einen Salzsäuregehalt von 13,61 Vol.-Proz. führt.

Abkürzungen in der Rechnung sind üblich und haben keinen großen Einfluß auf das Resultat. Das Gewicht eines Kubikzentimeters Chlor rundet man auf 0,0032 g, dasjenige eines Kubikzentimeters Chlorwasserstoff auf 0,0016 g ab und erspart sich endlich die Mühe, das unwirksame Chlor auf Chlorwasserstoff umzurechnen. In Anbetracht des niedrigen Atomgewichtes des Wasserstoffes setzt man das Gewicht von 1 ccm HCl gleich demjenigen von 1 ccm Cl. Bringt man bei der Berechnung des obigen Beispieles diese Kürzungen und Abrundungen in Anwendung, so ergibt sich der Gehalt des Gases wie folgt:

Beim Austritt aus dem Zersetzer:

$$\frac{0{,}125 \text{ g wirks. Cl}}{0{,}0032} = 39{,}06 \text{ ccm} = 3{,}49 \text{ Vol.-Proz. Cl (statt 3,52)}$$

$$\frac{0{,}125 \text{ g unwirks. Cl}}{0{,}0016} = 78{,}12 \text{ ccm} = 6{,}99 \text{ Vol.-Proz. Cl (statt 7,04)}$$

Beim Eintritt in den Zersetzer:

$$\frac{0{,}250 \text{ g Gesamt-Cl}}{0{,}0016} = 156{,}25 \text{ ccm} = 13{,}51 \text{ Vol.-Proz. HCl (statt 13,61).}$$

Auf die Anbringung der auf Druck und Temperatur bezüglichen Korrektionen pflegt man zu verzichten, da der Fehler in der Hauptsache immer derselbe bleibt und man auch ohnedies genügend vergleichbare Resultate erhält.

3. Die Kohlensäurebestimmung im Deacon-Gase ist wesentlich, da die Anwendung eines kohlensäurehaltigen Chlorgases zur Darstellung von Chlorkalk die Erzeugung eines hochgradigen Produktes unmöglich macht.

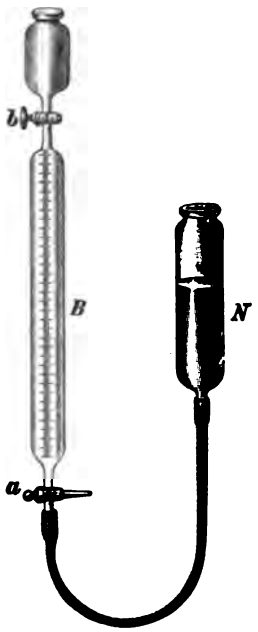
Man leitet nach Hasenclever[1]) ein bestimmtes Gasvolumen durch ammoniakalische Chlorbaryumlösung, nachdem es vorher, um die Salzsäure zu entfernen, eine mit Wasser beschickte Waschflasche passiert hatte. Nach beendeter Absorption wird die Flüssigkeit erhitzt, der kohlensaure Baryt abfiltriert und mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen, worauf man ihn entweder direkt glüht und wägt, oder ihn in Chlorwasserstoffsäure auflöst und in schwefelsauren Baryt überführt. Aus dem Gewichte des geglühten Niederschlages berechnet man die Kohlensäure in Grammen (1 g $BaSO_4$ = 0,1884 g CO_2) und stellt die Vergleiche mit je 20 Liter in den Aspirator übergetretenen Gases an.

Nach Sieber (Chem.-Ztg. 1895, 1963) ist diese Methode nur für schwache, höchstens 10 proz. Chlorgase anzuwenden, was allerdings bei Deacon-Gasen immer zutrifft. Bei stärkeren Gasen[1]) sei sie wegen

[1]) Zitiert bei Winkler a. a. O. S. 368.

der Löslichkeit von $BaCO_3$ in $BaCl_2$ unbrauchbar. Vor dem Abfiltrieren des Baryumkarbonats solle man zur Zerstörung der Karbaminsäureverbindungen die Flüssigkeit aufkochen. Man könnte die Kohlensäure auch in der Art bestimmen, daß man das Gas in Natronlauge absorbiert, das NaOCl durch Natriumarsenit entfernt und die CO_2 dann durch Schwefelsäure austreibt; dies ist aber unbequem (und bei kleinen Mengen von CO_2 unsicher), weil man die CO_2 vorher in allen Reagentien bestimmen muß. Besser sei es, die Gase in Natronlauge von bekanntem CO_2-Gehalt zu absorbieren, das NaOCl durch Kochen mit Kobaltoxyd zu zerstören und die CO_2 dann durch Schwefelsäure auszutreiben. Das Gas wird, um noch vorhandenes Chlor zurückzuhalten, durch Jodkaliumlösung geleitet, die vorher mit CO_2 und Luft gesättigt wird, und dann in einem kaltgehaltenen Kaliapparat die CO_2 zurückgehalten.

Fig. 123.



Hierzu bemerke ich (Sodaind. III, 698), daß man das Gas selbstverständlich vorher noch trocknen müsse, und daß das ohnehin recht komplizierte Verfahren bei kleinen Mengen von CO_2 durch die vorgeschriebene Sättigung der Jodkaliumlösung mit diesem Gase ganz unsicher werde. Einfacher und sicherer sei es, die Gase in Natronlauge zu absorbieren, das Hypochlorit durch Kochen mit Ammoniak völlig zu zerstören und dann die CO_2 in bekannter Weise zu bestimmen (also entweder durch Austreiben als Gas (S. 171) oder auch durch die Chlorbaryummethode, S. 86).

Treadwell (Quant. An. 2. Aufl. S. 540) benutzt zur Bestimmung von CO_2 im elektrolytischem Chlorgas eine Buntebürette mit Niveaurohr, Fig. 123, deren Inhalt von Hahn zu Hahn genau bekannt ist (am besten 100 ccm). Die Bürette *B* muß vollständig trocken sein und wird durch 5—10 Minuten langes Durchleiten mit (durch ein Chlorcalciumrohr getrocknetem) Chlorgas gefüllt. Dann schließt man zuerst den unteren Dreiweghahn *a*, dann den oberen Zweiweghahn *b* und notiert Temperatur und Barometerstand. Nun verbindet man *a* mit dem Rohr *N* und füllt dies mit 5 proz. reiner Natronlauge, indem man *a* seitlich stellt, wie in der

[1]) Also z. B. bei elektrolytischem Chlorgas, das von den Kohlen-Elektroden her Kohlensäure enthalten kann. G. L.

Figur gezeigt. Sobald Lauge hier ausfließt, schließt man den Hahn, stellt *N* hoch, öffnet *a* so, daß etwas Lauge nach *B* eintritt, schließt *a* und läßt die Lauge durch Neigen der Bürette den Wänden entlang fließen, hin und wieder läßt man durch Öffnen von *a* Lauge nachfließen. Wenn alle CO_2 und Cl absorbiert sind, stellt man das Laugenniveau in *B* und *N* auf gleiche Höhe und liest den nicht absorbierten Gasrest (Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd) ab. Meist ist davon nur 0,5 bis 1 ccm vorhanden; über seine nähere Untersuchung vgl. a. a. O. S. 542.

Um das Chlor zu bestimmen, spült man den Trichter aus, schließt *a* und gießt die Lauge aus *B* durch Öffnung von *b* in ein Gefäß aus; dann auch die im Schlauch und in *N* enthaltene Menge, unter gutem Ausspülen. Dazu setzt man 100 ccm $^1/_{10}$ N.-Natriumarsenit, was immer mehr als genügen wird, dann etwas Phenolphtalein, dann Salzsäure bis eben zum Verschwinden der roten Farbe, fügt Stärkelösung hinzu und titriert den Überschuß der $^1/_{10}$ N.-Arsenlösung mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung zurück. Die verbrauchte Menge Arsenlösung, pro ccm multipliziert mit 1,11955, gibt das absorbierte Chlor in ccm von 0° und 760 mm Druck, was man auf die Temperatur und den Druck des Versuches reduzieren muß. Die Differenz zwischen Chlor und Gesamtvolum des absorbierten Gases = CO_2.

Die eben beschriebene Methode zur Bestimmung von CO_2 neben Chlor, bei der man beide Gase zusammen durch Natronlauge absorbiert und dann aus der Titrierung der Lauge mit Natriumarsenit das Chlor für sich, die CO_2 durch Differenz bestimmt, leidet an dem Fehler, daß bei der Absorption des Chlors nicht nur Natriumhypochlorit, sondern auch eine nennenswerte Menge von Natriumchlorat entsteht. Richtige Ergebnisse erhält man, wenn man gleichzeitig je zwei Gasproben von 100 ccm in zwei Bunte-Büretten hintereinander absaugt, in der einen das Chlor durch Jodkalium absorbiert und sein Gewicht aus dem ausgeschiedenen Jod durch Titrieren mit Arsen- oder Thiosulfatlösung bestimmt. Jedes ccm einer $^1/_{10}$ N.-Lösung zeigt 0,003545 g oder 1,1228 ccm trocknes Chlor von 0° und 760 mm, woraus man das Volum für den herrschenden Barometerstand b und Thermometerstand t nach der bekannten Formel $\frac{760\,(273 + t)}{(b - f)\,273}$ oder den diesem Buche beigegebenen Tabellen VI, VII und VIII (f = Feuchtigkeitstension bei der Temperatur t) berechnet. In der zweiten Bürette, die auch wie in Fig. 126 eingerichtet sein kann, bestimmt man dann Kohlensäure und Chlor zusammen durch Absorption mit Natronlauge und erfährt also die Kohlensäure durch Differenz. Direkt und mit einer einzigen Bunte-Bürette kann man die Kohlensäure bestimmen, wenn man genau 45 ccm einer $^1/_5$ N.-Natronlauge hineinbringt, deren Kohlensäuregehalt man wie unten bestimmt hat. Man bringt zu diesem Zwecke die 45 ccm Lauge in den

oberen Becher, läßt so viel wie möglich in die Bürette einfließen, schüttelt durch, spült mit 5—10 ccm neutralem 3 proz. Wasserstoffsuperoxyd nach (zur Zerstörung des NaOCl), schüttelt wieder durch, läßt den Inhalt der Bürette in einen 200 ccm-Kolben fließen, spült mit kohlensäurefreiem Wasser nach, füllt bis zur Marke und bestimmt in je 50 ccm die CO_2. Dies kann ganz genau nach der Methode von Lunge und Marchlewski (S. 171), aber genügend genau schon durch Titrieren bei wenig über 0°, unter Zusatz von NaCl, mit $^1/_5$ N.-Salzsäure und Phenolphtalein nach S. 87 geschehen. (Vgl. die in meinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Offerhaus, Zsch. angew. Ch. 1903, S. 1033.)

Diese Methoden sind insbesondere wichtig für die Untersuchung von elektrolytischem Chlor. Nourrisson (Ch. Z. 1904, 107) untersucht dieses in einem Orsat-Apparate, indem zuerst das Chlor durch Zinnchlorür, darauf die Kohlensäure durch Natronlauge und schließlich der Sauerstoff durch metallisches Kupfer und Ammoniak absorbiert wird. Schloetter (Z. ang. Ch. 1904, 301) absorbiert das Chlor durch Hydrazinsulfat, das für je 2 Vol. Chlor 1 Vol. Stickstoff frei macht, und darauf die CO_2 durch Natronlauge.

4. Wenn Wasserdampf in den Deacon-Gasen bestimmt werden soll, so schaltet man eine mit konz. Schwefelsäure beschickte Bimsstein-U-Röhre oder einen Schwefelsäure-Kugelapparat zwischen das im Leitungsrohre angebrachte Glasrohr und die für HCl und Cl bestimmten Absorptionsapparate ein und bestimmt die Gewichtszunahme. Man muß aber vor dem Wägen einige Zeitlang trockene Luft durch den Bimssteinapparat saugen, um alles Cl und HCl aus der Schwefelsäure zu vertreiben, und bringt dann am besten hinter dem Trockenapparate noch ein zweites gewogenes Schwefelsäurerohr an.

IV. Chlorkalkfabrikation.

Die Untersuchung des zum Füllen der Kammern benutzen Kalkes ist schon S. 491 beschrieben. Beim Betrieb kommt es wesentlich darauf an, den Chlorkalk hinreichend stark zu machen, was durch seine im nächsten Abschnitt zu beschreibende Analyse kontrolliert wird. Selbstverständlich ist darauf zu sehen, daß man aus der Kammer ein wirkliches Durchschnittsmuster bekommt.

Ehe man eine Chlorkalkkammer öffnet, muß man sich überzeugen, daß dies ohne Gefahr für die Gesundheit der Arbeiter und ohne Belästigung für die Nachbarschaft geschehen kann (vgl. darüber meine Sodaind. III, 402). In England ist es gesetzlich vorgeschrieben, daß der Gehalt des Gases, ehe man die Kammer öffnet, die Grenze von 5 Grains pro Kubikfuß (= 11,5 g pro cbm) nicht überschreiten dürfe.

Die entsprechende Prüfung der Kammerluft auf ihren Chlorgehalt kann man z. B. in einem Orsat-Apparate vornehmen, wie er in vereinfachter Form nach Fleming-Stark (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, 311) in Fig. 124 gezeigt ist.

a ist eine zum Messen des Gases dienende Bürette, welche mit Wasser gefüllt und durch Kautschukrohr mit dem Reservoir *b* verbunden ist. Zwischen Bürette und Reservoir befindet sich ein Hahn *c* mit zwei unter rechten Winkeln zueinander stehenden Öffnungen, von denen die eine einen kleinen, die andere einen großen Durchmesser hat. Diese Einrichtung gestattet einen starken Zufluß des Wassers, während die Bürette gefüllt wird, und einen beschränkten Abfluß, während das Gas

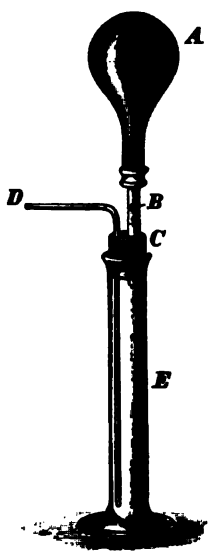
Fig. 124.

durch die Lösungen streicht. Von den 4 Röhren *d*, welche wäßrige Jodkaliumlösungen enthalten, kann jede durch einen Glashahn mit der Meßbürette verbunden werden. Durch den doppelt durchbohrten Stopfen der Absorptionsröhren mündet eine fast bis auf den Boden gehende Röhre, die durch Rohr *e* mit der Chlorkalkkammer in Verbindung steht und an ihrem unteren Ende verengt ist, damit die in die Flüssigkeit eintretenden Gasblasen zerteilt werden. Durch eine zweite unterhalb des Stopfens abschneidende Röhre ist jede Röhre *d* mit der Meßbürette verbunden. Zwischen den Absorptionsröhren und der Bürette ist eine kleine Waschflasche eingeschaltet, welche Jodkaliumlösung und Stärke enthält. Der zwischen Waschflasche und Bürette befindliche Zweiweghahn *g* gestattet beim Füllen der Bürette der Luft den Austritt, ohne daß dieselbe durch die Waschflasche geht.

Beim Gebrauche des Apparates zieht man eine in *a* abgemessene Menge von 387,7 ccm Gas durch die in einer der Röhren *d* befindliche Lösung. Die Flüssigkeit in der Waschflasche gibt Gewißheit bezüglich der Absorption alles Chlors. Der Röhreninhalt wird dann in ein Becherglas gegeben und mit $^1/_{10}$ Normallösung von arsenigsaurem Natrium titriert. Die Anzahl der Kubikzentimeter dieser Lösung gibt, mit 2 multipliziert, die in einem Kubikfuß (1 engl. Kubikfuß = 0,0283 cbm) des Chlorkammergases enthaltenen Grains (1 Grain = 0,0648 g) Chlor.

Die englischen Fabrikinspektoren (Lunge, Sodaind. III, 403) bedienen sich des einfachen, in Fig. 125 gezeigten Apparates. *A* ist eine gewöhnliche Kautschukspritze von ca. 100 ccm Inhalt, in deren Mundstück ein kleines Loch *B* gebohrt ist; das Ende dieses Rohres geht durch den Kork *C*, ebenso ein rechtwinkliges Glasrohr *D*, das in den Zylinder *E* bis fast zum Boden eintaucht. Das untere Ende von *D* muß so weit verengert sein, daß man nur eine feine Nähnadel durchführen kann. Man füllt *E* mit der unten zu beschreibenden Lösung, führt das äußere Ende von *D* in ein in der Chlorkalkkammer 0,6 m über dem Boden angebrachtes Loch ein, drückt *A* zusammen, verschließt das Loch *B* mit dem Finger und hebt den Druck auf *A* auf. Indem sich der Kautschuk ausdehnt, wird Kammerluft durch *D* in die Flüssigkeit in *E* gesaugt. Man bemerkt die Zahl der Birnenfüllungen, welche nötig ist, um die Flüssigkeit in *E* durch Ausscheidung von Jod zu färben. Jede Birnenfüllung von 4 Unzen = ca. 100 ccm entspricht $^1/_{250}$ Kubikfuß. Eine Lösung, bei der 10 Birnenfüllungen $2^1/_2$ Grains Chlor im Kubikfuß (also 5 Füllungen 5 Grains) anzeigen, wird wie folgt bereitet: 0,3485 g arsenige Säure, aufgelöst in Soda und mit Schwefelsäure neutralisiert, 25 g Jodkalium, 5 g gefälltes Calciumkarbonat, 6—10 Tropfen Ammoniak, alles auf ein Liter verdünnt. Hiervon werden für jede Probe 26 ccm verwendet, unter Zusatz von ein wenig Stärkekleister.

Fig. 125.



V. Fabrikation von chlorsaurem Kali.

Wir betrachten hier die Fabrikation nach der alten Methode, durch Behandlung von Kalkmilch mit Chlor in der Wärme. Über Kalk und Kalkmilch vgl. S. 491 f. Die entstehenden Laugen müssen auf ihren Gehalt an chlorsaurem Salz untersucht werden, um den späteren Zu-

satz von Chlorkalium berechnen zu können; ferner auf den Gehalt an Chlorcalcium, um den Gang der Arbeit zu kontrollieren.

Zur Bestimmung des Chlorats mißt man mit einer genauen Pipette 2 ccm der Lauge ab, bringt in einen Ventilkolben, Fig. 39, S. 123, setzt etwas heißes Wasser und einen Tropfen Alkohol zu und kocht, ohne den Ventilstopfen aufzusetzen, bis die Austreibung des in der Lauge aufgelösten freien Chlors durch Verschwinden des Chlorgeruchs und der roten Farbe erwiesen ist. Dann läßt man abkühlen, setzt 25 ccm der S. 486 beschriebenen sauren Ferrosulfatlösung zu (welche a ccm Halbnormalchamäleon entspricht), kocht 10 Minuten lang und schließt den Kolben mit seinem Ventilstopfen. Nach dem Erkalten titriert man mit Halbnormalchamäleon, wovon man bis zur Rötung b ccm braucht. Das in der Lauge enthaltene Chlorat, berechnet als $KClO_3$ ist dann = 5,105 (a—b) Gramm, und sie wird theoretisch 3,105 (a—b) Gramm reines Chlorkalium pro Liter zur Umwandlung des Calciumsalzes in Kaliumsalz brauchen[1]).

Ganz ebenso bestimmt man auch das Chlorat in den Mutterlaugen.

Natürlich kann man auch das Chlorat durch die Bunsensche Methode: Destillation mit konzentrierter Salzsäure und Auffangen des Chlors in Jodkaliumlösung bestimmen; doch ist dies ebenso wenig ratsam wie beim Braunstein (S. 485).

Die von Rasenack angegebene Methode (Dammers Lexikon der Verfälschungen S. 423) besteht in Ausfällung des Chloridchlors durch Silbernitrat und Reduktion des Chlorats im Filtrat durch Zink zu Chlorid, das nun titriert wird. Diese Methode ist weit umständlicher als die obige, was natürlich von allen anderen Reduktionsmethoden gilt, die auf eine Bestimmung des erzeugten Chlorids hinauslaufen. Auch auf die jodometrische Methode zur Chloratbestimmung von de Koninck und Nihoul (Zsch. angew. Ch. 1890, 477) kann hier nur verwiesen werden.

Das Chlorid (Calciumchlorid) in den Laugen wird folgendermaßen bestimmt: Man behandelt 1 ccm der Lauge wie oben zur Zerstörung von freiem Chlor bis zum Verschwinden der roten Farbe, setzt etwas gelbes Kaliumchromat zu und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung nach S. 141. Jedes ccm der Silberlösuug zeigt eine mit 7,45 g KCl äquivalente Menge Chlor pro Liter an.

Will man das frei und als Hypochlorit vorhandene Chlor in diesen Laugen für sich bestimmen, so läßt man die rohe Lauge in

---

[1]) Rosenbaum (Zsch. angew. Ch. 1893, 80) beschreibt genau dieselbe, von mir längst beschriebene Methode, ohne etwas Neues hinzuzufügen.

überschüssige Jodkaliumlösung einfließen und ermittelt das ausgeschiedene Jod durch Titrierung mit Natriumthiosulfat. Man darf nicht etwa zuerst Natriumkarbonat zur Absorption verwenden und dann erst Jodkalium zusetzen, weil dann durch Bildung von Jodsäure und durch Oxydation des Thiosulfats erheblich zu viel Jod verbraucht wird (Friedheim, Zsch. f. anorg. Ch. 4, 145). Man kann aber nach Pontius das bleichende Chlor nach Zusatz von Natriumbikarbonat direkt durch Jodkaliumlösung titrieren; vgl. S. 510.

Oder aber man titriert nach Penot, wie bei Chlorkalk beschrieben, durch Zusatz von arsenigsaurem Natron, unter Tüpfeln auf Jodkaliumstärkepapier, bis dadurch keine Blaufärbung mehr verursacht wird, oder aber durch Zusatz eines Überschusses der Arsenlösung und Zurücktitrieren mit Jodlösung.

C. Endprodukte.

I. Chlorkalk.

Bei der veränderlichen Natur dieser Ware muß auf die richtige Entnahme und Aufbewahrung der Proben ganz besonderes Gewicht gelegt werden. Sowohl Berührung mit Luft als auch das Tageslicht, noch mehr das Sonnenlicht, wirkt sehr schädlich ein. Man entnimmt die Proben aus den einzelnen Fässern mittels eines passenden Probenstechers (S. 14 f.), bringt sie nacheinander in ein jedesmal wieder sofort zu verschließendes Pulverglas, bewirkt die Mischung, die Verteilung auf die einzelnen Musterflaschen und das Versiegeln möglichst rasch in der S. 15 beschriebenen Weise und bewahrt diese Flaschen bis zu der (möglichst bald auszuführenden) chemischen Untersuchung an einem kühlen, dunklen Orte auf.

Die technische Analyse des Chlorkalks umfaßt ausschließlich dessen Gehalt an bleichendem Chlor, d. h. an der Verbindung $C\begin{matrix}Cl\\OCl\end{matrix}$, die sich beim Auflösen in Wasser in $Ca(OCl)_2 + CaCl_2$ zerlegt und daher die Reaktionen der Hypochlorite gibt. Man drückt in England und Amerika allgemein, in Deutschland und anderen Ländern gewöhnlich das bleichende Chlor in Gewichtsprozenten aus. Dagegen in Frankreich und teilweise auch in anderen Ländern sind die Gay-Lussacschen Grade gebräuchlich, welche die von 1 kg Chlorkalk zu entwickelnde Zahl von Litern Chlorgas, auf 0° und 760 mm reduziert, bedeuten. Die folgende Tabelle zeigt das Verhältnis zwischen den französischen Graden und den Gewichtsprozenten (also den englischen Graden).

Franz. Grade	Prozent Chlor	Franz. Grade	Prozent Chlor	Franz. Grade	Prozent Chlor	Franz. Grade	Prozent Chlor	Franz. Grade	Prozent Chlor
63	20·02	77	24·47	91	28·92	105	33·36	119	37·81
64	20·34	78	24·79	92	29·23	106	33·68	120	38·13
65	20·65	79	25·10	93	29·55	107	34·00	121	38·45
66	20·97	80	25·42	94	29·87	108	34·32	122	38·77
67	21·29	81	25·74	95	30·19	109	34·64	123	39·08
68	21·61	82	26·06	96	30·51	110	34·95	124	39·40
69	21·91	83	26·37	97	30·82	111	35·27	125	39·72
70	22·24	84	26·69	98	31·14	112	35·59	126	40·04
71	22·56	85	27·01	99	31·46	113	35·91	127	40·36
72	22·88	86	27·33	100	31·78	114	36·22	128	40·67
73	23·20	87	27·65	101	32·09	115	36·54		
74	23·51	88	27·96	102	32·41	116	36·86		
75	23·83	89	28·28	103	32·73	117	37·18		
76	24·15	90	28·60	104	33·05	118	37·50		

Wir geben ferner eine Tabelle, welche das spez. Gewicht von Chlorkalklösungen anzeigt (nach Lunge und Bachofen, Zsch. angew. Ch. 1893, 326).

Spez. Gewicht bei 15°	Bleich. Chlor g pro l	Spez. Gewicht bei 15°	Bleich. Chlor g pro l	Spez. Gewicht bei 15°	Bleich. Chlor g pro l
1·1155	71·79	1·0800	49·96	1·0350	20·44
1·1150	71·50	1·0750	45·70	1·0300	17·36
1·1105	68·40	1·0700	42·31	1·0250	14·47
1·1100	68·00	1·0650	39·10	1·0200	11·41
1·1060	65·33	1·0600	35·81	1·0150	8·48
1·1050	64·50	1·0550	32·68	1·0100	5·58
1·1000	61·50	1·0500	29·60	1·0050	2·71
1·0950	58·40	1·0450	26·62	1·0025	1·40
1·0900	55·18	1·0400	23·75	1·0000	Spur
1·0850	52·27				

Zur Bestimmung des bleichenden Chlors gibt es eine große Anzahl von Methoden, von denen hier nur die wichtigsten zu besprechen sind. (Näheres in Lunges Sodaind. III, 377.)

Die älteste und in Frankreich merkwürdigerweise noch heut herrschende Methode ist die Gay-Lussacsche Arsenmethode, eingeführt 1835. Sie beruht auf der Behandlung des Chlorkalks mit salzsaurer Lösung von arseniger Säure, bereitet durch Auflösen von 4,409 g As_2O_3 in Salzsäure und Wasser zu einem Liter. Hiervon werden 10 ccm herauspipettiert, mit einigen Tropfen Indiglösung blau gefärbt und nun

von der durch Verreiben von 10 g Chlorkalk mit Wasser auf ein Liter dargestellten Lösung so lange zugesetzt, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Da 0,04409 g As_2O_3 gerade 10 ccm Chlorgas von 0° und 760 mm Druck entspricht, so braucht man nur mit den verbrauchten ccm der Chlorkalklösung in 1000 zu dividieren, um die Anzahl der Liter Chlorgas zu erfahren, welche 1 kg Chlorkalk liefern würde. Dieses Verfahren ist aber sehr ungenau. Die Methode liefert ganz verschiedene Resultate je nach dem Grade der Verdünnung und der Menge der überschüssigen Säure; da Chlor und arsenige Säure in verdünnten Lösungen neben einander bestehen können, so ist das Verschwinden der Indigfarbe kein Zeichen, daß die arsenige Säure umgewandelt sei, und da ferner die Indigfarbe an der Einfallstelle der Chlorlösung immer teilweise zerstört wird, so wird die Farbe immer schwächer und das Ende der Operation sehr undeutlich.

Denigés (J. pharm. chim. 1891 [5] **23**, 101) ersetzt wegen dieser allmählichen Entfärbung das Indigsulfat durch Bromkalium, wobei die Flüssigkeit mit Beendigung der Reaktion sehr deutlich gelb wird. Derselbe Indikator soll sich nach D. auch sehr gut für die unter dem Namen „Eau de Javel" käuflichen Hypochlorite, wenn sie durch Permanganat rosa gefärbt sind, eignen. Denn das nur in sehr geringer Menge vorhandene Permanganat wird zuerst durch die Arsenigsäurelösung zersetzt. — Zur Bestimmung verfährt man in üblicher Weise, indem man 10 ccm der chlorometrischen Flüssigkeit mit einigen Tropfen konzentrierter Bromkaliumlösung versetzt und nun die chlorhaltige Flüssigkeit bis zur bleibenden schwachen Gelbfärbung zugibt.

Ebenso wenig genau und empfehlenswert ist die früher in England und Deutschland allgemein übliche Methode von Graham, in Deutschland als Graham-Ottosche bekannt. Sie beruht darauf, daß Chlorkalk in saurer Lösung Eisenoxydulsalze sofort in Ferrisalze umwandelt. Man löst die 0,5 g Chlor entsprechende Menge reinen Eisenvitriols, nämlich 3,9 g (das von F. Mohr warm befürwortete Ferroammoniumsulfat ist hier völlig unbrauchbar) in 50 ccm Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und läßt einen aus 5 g Chlorkalk und 100 ccm Wasser hergestellten Brei aus einer Bürette einfließen, so lange eine Tüpfelprobe mit Ferricyankalium noch die Anwesenheit von Oxydul anzeigt. Diese Methode ist nicht nur ganz ungenau, sondern auch sehr unbequem.

Alle Methoden zur Chlorkalkanalyse müssen nach allgemeinem Handelsgebrauche davon ausgehen, daß man nicht die klare Lösung, sondern einen das Unlösliche in ganz gleichförmiger Verteilung enthaltenden dünnen Brei analysiert, da auch das Unlösliche noch Bleichwirkung hat. Schon aus diesem Grunde sind alle Methoden ungenau, die, wie die bisher beschriebenen, den Chlorkalkbrei aus einer Bürette

auslaufen lassen, wobei nie vollkommen gleichförmige Verteilung erreicht werden kann. Bei den folgenden Methoden ist dieser Fehler nicht vorhanden. Die Muster werden in folgender Weise vorbereitet.

Bei allen Chlorkalkbestimmungen muß der Chlorkalk auf das innigste mit dem Wasser verrieben sein. Man hat sich dabei vor zu viel und vor zu wenig Wasser, das man beim Zerreiben zusetzt, gleichermaßen zu hüten. Der verriebene zarte Brei darf nicht so wenig Wasser enthalten, daß er beim Spülen in den Literkolben den Chlorkalk als schwer verteilbare Masse wieder ausscheidet. Man fügt, um dies zu vermeiden, am besten zu dem gleichmäßig verriebenen Brei im Mörser selbst noch etwas Wasser und verreibt letzteres mit ersterem noch kurze Zeit. War das Verreiben gut ausgeführt, so muß sich der Brei bei weiterem Zusatz von Wasser im Literkolben ohne Schwierigkeit sofort in der größeren Menge Wasser verteilen.

Die jodometrische Methode Bunsens beruht darauf, daß der Chlorkalk aus einer Jodkaliumlösung bei Zusatz von Salzsäure eine dem wirksamen Chlor äquivalente Menge Jod ausscheidet, die im überschüssigen Jodkalium gelöst bleibt und dann durch $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung austitriert wird (S. 137). Wenn man 1 g Chlorkalk verwendet hat, ergeben die verbrauchten ccm des Thiosulfats, multipliziert mit 0,355, die Prozente bleichendes Chlor. Irgend großer Überschuß von Salzsäure muß vermieden werden, und man muß rasch arbeiten, um Chlorverlust zu vermeiden. Am besten gibt man zu dem dünnen Chlorkalkbrei (aus 1 g Chlorkalk und ca. 100 ccm Wasser) 2—3 g Jodkalium und ca. 10 Tropfen Salzsäure hinzu, rührt einmal ganz langsam mit dem Glasstabe um, um das ausgeschiedene Jod gleichmäßig durch die Flüssigkeit zu verteilen, setzt alsdann rasch und ohne jedes Rühren die Thiosulfatlösung so lange zu, bis die Farbe der Flüssigkeit schwach hellgelb geworden ist, fügt Stärkelösung hinzu, bis die Flüssigkeit tief blau ist, und titriert, Tropfen für Tropfen, langsam zu Ende.

Bei sorgfältiger Ausführung, aber nur bei solcher, gibt diese Methode gute Resultate, aber bestenfalls keine besseren als das Penotsche Verfahren. Sie wird schon darum in Fabriken wenig angewendet, weil sie durch den Verbrauch an Jodkalium teuer kommt; der Vorschlag R. Wagners, die entfärbten Lösungen immer wieder zur Auflösung von Jod anzuwenden, ist schon wegen der Verdünnung derselben, aber auch aus anderen Gründen undurchführbar.

Bei dieser Methode zeigt sich als sehr störend eine oft sehr schnell eintretende Nachbläuung, die beim Titrieren von unreinen Lösungen häufig den Endpunkt überhaupt nicht genau erkennen läßt. Solche Fälle ereignen sich namentlich bei der Untersuchung von desinfizierten Abwässern auf überschüssigen Chlorkalk, wie R. Schultz gefunden hat

(Zsch. angew. Ch. 1903, 833), und werden nach ihm durch oxydierende Substanzen, wie Eisenoxyd und Calciumchlorat, verursacht. Man kann in diesen Fällen nach ihm sehr gute Resultate erzielen, wenn man das mit Jodkalium versetzte Abwasser nicht mit Salzsäure, sondern mit Essigsäure ansäuert und dann mit Thiosulfatlösung austitriert, bei sehr gefärbten Wässern bis zur Farbengleichheit.

Noch weniger Anwendung in der Technik findet die Bunsensche Destillationsmethode, bei der man in einem Kolben den Chlorkalk durch Salzsäure zersetzt, das Chlor durch Kochen austreibt, in einer umgekehrten Retorte in Jodkalium auffängt und das ausgeschiedene Jod titriert. Hierbei würde etwa vorhandenes Chlorat ebenfalls sein Chlor abgeben. Fogh (zitiert von Foerster und Jörre, J. prakt. Ch., N. F., **59**, 58) hat dafür einen mit Glasschliffen zusammengesetzen, im übrigen durchaus nichts Neues bietenden Apparat konstruiert. Es ist schon oft darauf hingewiesen worden, daß dieses Verfahren Fehlerquellen besitzt, denen nicht einmal der Vorzug der Einfachheit der Ausführung entgegensteht. Bunsen selbst wendet die Destillationsmethode nach seinem klassischen Aufsatze (Ann. Chem. Pharm. **86**, 265) auf Hypochlorite gar nicht an. Vgl. darüber auch Winteler, Zsch. angew. Ch. 1903, 33.

Pontius (Chem.-Ztg. 1904, 59) titriert Chlorkalk nach Zusatz von Natriumbikarbonat mit Jodkaliumlösung wie folgt. Man löst 7,1 g Chlorkalk wie gewöhnlich in 1 l Wasser, nimmt je 50 ccm = 0,355 g heraus, setzt dazu ca. 3 g festes Natriumbikarbonat, das sich darin auflöst, fügt 1—2 ccm Stärkelösung hinzu und titriert sofort (ehe die frei werdende unterchlorige Säure auf die Stärke einwirken kann) unter gutem Umrühren mit $^1/_{10}$ N.-Jodkaliumlösung, bis die rotbraune, später blaue Farbe nicht mehr verschwindet, sondern eine bleibende hellblaue Färbung entsteht. Die Reaktion besteht in einer Umwandlung der unterchlorigen Säure mit $NaHCO_3$ und KJ in Kaliumjodat: $3\,CaOCl_2\,(=6\,Cl) + 6\,NaHCO_3 + KJ = KJO_3 + 3\,CaCO_3 + 6\,NaCl + 3\,CO_2 + 3\,H_2O$). Das Verfahren eignet sich auch für Bleichflüssigkeiten, bei denen man die unterchlorige Säure durch Borsäure frei macht. Es soll namentlich für ungefähre Einstellung bei Substanzen von ganz unbekanntem Gehalt dienen und ist dafür in der Tat nach meiner Erfahrung noch bequemer als die Penotsche Methode, die ihm aber an Genauigkeit jedenfalls überlegen ist.

Die weitaus gebräuchlichste chlorometrische Methode, die keine Fehlerquellen hat und sich dabei durch einfache und leichte Ausführbarkeit auszeichnet, ist die von Penot (J. prakt. Ch. **54**, 59), welcher von mir folgende Form gegeben worden ist:

Man verwendet dazu eine alkalische $^1/_{10}$ N.-Arsenitlösung (Gay-Lussac arbeitete mit saurer Lösung), deren Bereitung schon S. 140

beschrieben ist. Infolge davon tritt die Oxydation des As_2O_3 durch 4 At. Chlor zu As_2O_5 ganz glatt ohne Entweichen von Chlor ein und das Ende der Reaktion wird durch Bläuung von Jodkaliumstärkepapier vollkommen scharf angezeigt. Man kann auch, wenn man will, einen Überschuß von Arsenitlösung zusetzen und dann durch $^1/_{10}$ N.-Jodlösung zurücktitrieren, doch wird dies, was ja zwei Maßflüssigkeiten erfordert und keineswegs genauer ist, meist nicht ausgeführt, sondern, wie folgt, verfahren.

Man wägt 7,091 g des gut gemischten Chlorkalkmusters ab, zerreibt dies in einem Porzellanmörser, dessen Schnauze unten etwas eingefettet ist, mit wenig Wasser zu einem völlig gleichmäßigen, zarten Brei, verdünnt mit mehr Wasser, spült das Ganze in einen Literkolben, verdünnt bis zur Marke und pipettiert für jede Probe nach gutem Umschütteln des Kolbens 50 ccm = 0,3545 g Chlorkalk in ein Becherglas. Hierzu läßt man unter fortwährendem Umschwenken die $^1/_{10}$ N.-Arsenlösung (Bereitung und Prüfung S. 140) laufen, bis man nicht mehr weit von der zu erwartenden Grädigkeit entfernt ist. Dann bringt man ein Tröpfchen des Gemisches auf ein Stück Filtrierpapier, das mit einer etwas jodkaliumhaltigen Stärkelösung angefeuchtet ist. Je nach der Tiefe der entsprechenden blauen Farbe (bei größerem Überschusse an Chlor wird der Fleck braun) setzt man wieder mehr oder weniger Arsenlösung zu und wiederholt das Tüpfeln, bis das Reagenspapier nur noch kaum merklich oder garnicht gebläut wird. Jedes ccm der Arsenlösung zeigt 1. Proz. bleichendes Chlor an.

Man kann sich zu diesen Tüpfelversuchen auch ein geeignetes Jodkaliumstärkepapier, wie folgt, bereiten. 1 g Stärke wird mit 100 ccm Wasser gekocht, die Lösung wird filtriert und zum Filtrate 0,1 g Jodkalium zugesetzt. Mit dieser Lösung wird Filtrierpapier getränkt, worauf man auf Porzellantellern u. dgl. bei einer Temperatur von 40 bis 50° (lauwarmes Sandbad u. dgl.) trocknet. Beim Tüpfeln wird das Papier mit der Spritzflasche naß gespritzt[1]); drei bis vier solcher genäßter Papierstreifen werden auf eine Glasplatte gelegt, von welcher man das überschüssige Wasser der Streifen abfließen läßt. Nun wird getüpfelt. Indem man hierbei gegen das Ende der Titration die Glasplatte gegen das Licht hält, läßt sich das Verschwinden des blauen Fleckes scharf erkennen.

Die Penotsche Methode ist so leicht, bequem und genau, daß man eigentlich gar keine andere braucht. Immerhin mag es angenehm sein, zuweilen eine ganz unabhängige Kontrollmethode anzuwenden, wozu

[1]) Die Reaktion auf feuchtem (aber nicht zu nassem) Papier ist weit reiner und empfindlicher als auf trockenem Papier.

am meisten die von mir[1]) angegebene gasvolumetrische Bestimmung mittels Wasserstoffsuperoxyds im Nitrometer oder Gasvolumeter geeignet ist, bei der nach der Reaktion: $CaOCl_2 + H_2O_2 = CaCl_2 + H_2O + O_2$ ein dem Volumen des aktiven Sauerstoffs gerade gleiches Volumen Sauerstoff entwickelt wird. Die Operation wird in einem mit „Anhängefläschchen" versehenen Instrumente vorgenommen, ganz wie bei der entsprechenden Braunsteinanalyse (S. 156 u. 487).

Man stellt zweckmäßig die Lösung des Chlorkalks so, daß 25 ccm derselben (= 1 g Chlorkalk) zur Zersetzung gelangen. Man verreibt also beispielsweise 20 g Chlorkalk mit Wasser in öfters geschilderter Weise, füllt zu 500 ccm auf und berechnet dann jedes Kubikzentimeter des entwickelten Sauerstoffes nach Reduktion auf 0° und 760 mm = 0,003158 g oder = 0,3158 Proz. Chlor. Hierbei muß man ein Kugelnitrometer mit Einteilung bis 140 ccm anwenden. Will man mit einem nur 30—50 ccm fassenden Nitrometer arbeiten, so darf man von der erwähnten Lösung nur 5 ccm nehmen, wo dann jeder ccm Sauerstoff schon $5 \times 0{,}3158 = 1{,}579$ Proz. Chlor anzeigt. Noch bequemer löst man 7,895 g Chlorkalk in 250 ccm Wasser und benutzt für jede Probe 10 ccm der trüben Lösung, wo dann jedes Kubikzentimeter Sauerstoff gleich direkt 1 Proz. bleichendes Chlor anzeigt; hier kann man mit einem 50 ccm-Instrument auskommen.

Das Wasserstoffsuperoxyd muß für diesen Zweck in das innere Gefäß eingebracht und durch einige Tropfen Natronlauge eben alkalisch gemacht werden. Dies vermeidet die Entwickelung von Kohlensäure. Die Chlorkalklösung kommt in den äußeren Raum. Nach dem Vermischen soll man nur 1—2 Minuten schütteln und dann sofort ablesen, um spontane Entwickelung von Sauerstoff zu vermeiden. Beim Zusatz der Natronlauge braucht man gar nicht sehr ängstlich zu sein, sondern kann bis zu deutlich alkalischer Reaktion und zum Eintreten eines flockigen Niederschlages gehen; nur einen sehr großen Überschuß von Natronlauge muß man vermeiden. Selbstverständlich geschieht dies mit jeder einzelnen Portion des Wasserstoffsuperoxydes unmittelbar vor dem Gebrauche. Das letztere darf nicht zu konzentriert sein; d. h. 1 ccm davon soll nicht mehr als 7 ccm Gesamtsauerstoff mit überschüssiger Chlorkalklösung im Nitrometer entwickeln. Wenn das Reagens zu stark ist, so braucht man nur in dem Zersetzungsfläschchen selbst Wasser

---

[1]) Lunge, Chem. Ind. 1885, 168; Berl. Ber. 1886, 868; Zsch. f. angew. Ch. 1890, 8. Dieselbe Methode ist später von A. Baumann und Vanino bearbeitet worden, ohne daß sie irgend etwas wesentlich Neues beigebracht hätten; vgl. ebend. 1890, S. 80, 136, 509. Die von Vanino angewendete Ansäuerung ist verwerflich; vgl. ebend. 1890, 136.

zuzugeben, wobei es auf einen kleinen Überschuß des letzteren gar nicht ankommt. Ebenso ist es dann gleichgültig, ob man mit einem nur geringen, oder mit einem größeren Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd arbeitet. Vorausgesetzt, daß letzteres nicht einen zu großen Überschuß von Alkali enthält und nicht zu konzentriert ist, ergibt der Versuch ganz dasselbe Resultat, ob man z. B. 7 ccm oder 10 ccm des Reagens anwendet. Unnötig weit wird man in dieser Hinsicht schon aus Ersparnisrücksichten nicht gehen. Nötig ist es dagegen, nicht länger als durchaus erforderlich mit der Ablesung zu warten, weil das Wasserstoffsuperoxyd für sich allein allmählich etwas Sauerstoff entwickelt[1]).

Die Besorgnis, daß die festen Teilchen der trüben Chlorkalklösung einen katalytischen Einfluß ausüben und dadurch die Ergebnisse zu hoch erscheinen lassen könnten, hat sich glücklicherweise nicht bestätigt. Auch ist es nicht notwendig, daß man für den vorliegenden Zweck das Nitrometer mit Quecksilber füllt. Die Resultate bei Wasserfüllung sind identisch mit den über Quecksilber erhaltenen.

Die gasvolumetrische Chlorkalkbestimmung mittels Wasserstoffsuperoxyds gibt nach meinen sehr zahlreichen Versuchen durchschnittlich 0,15, höchstens 0,20 Proz. mehr wirksames Chlor als die Methode Penot, wovon der Grund noch nicht sicher bekannt ist.

Die von Vanino (Zsch. angew. Ch. 1890, 83) auf die gleiche Reaktion begründete Titriermethode für Chlorkalk: Zersetzung mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd von bekanntem Chamäleontiter und Zurücktitrieren mit Chamäleon, ist ungleich komplizierter als die Penotsche Methode und dieser gegenüber ganz zwecklos.

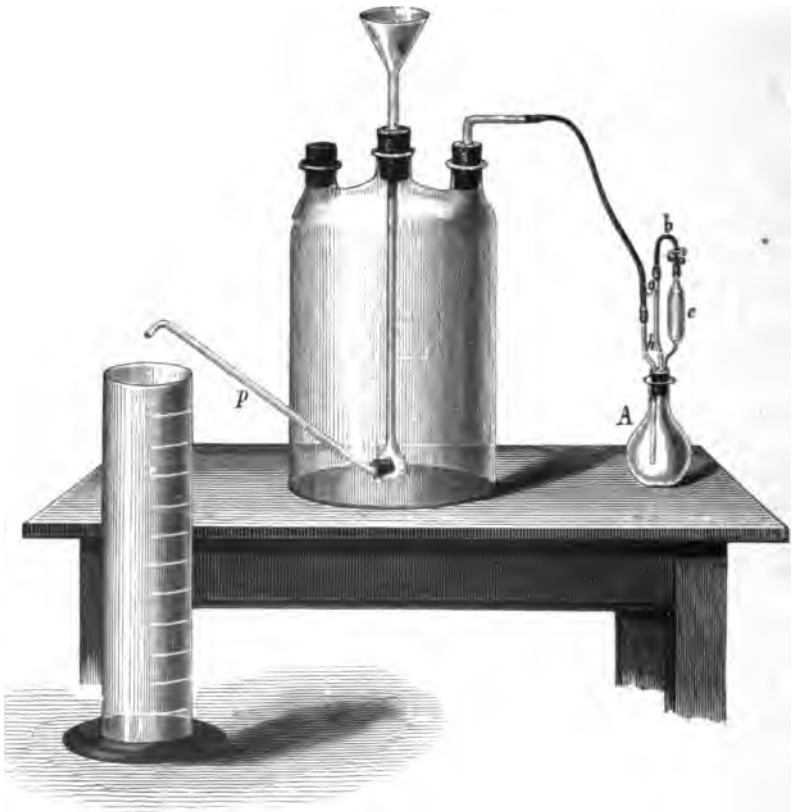
Zur schnellen und ungefähren Bestimmung des bleichenden Chlors in den Händen von Arbeitern, in Apotheken, Bleichereien etc. empfiehlt Vanino (Zsch. f. angew. Ch. 1890, 509) den von Böckmann (3. Aufl. I, 79) beschriebenen, auch für andere Gasentwickelungsmethoden (für schnelle, etwas rohe Arbeit) sehr bequemen Apparat Fig. 126.

In das Entwickelungsgefäß *A* bringt man die auf der Handwage abgewogene und mit Wasser fein verriebene Menge Chlorkalk, in das

[1]) Baumann (Zsch. angew. Ch. 1891, 450) weist darauf hin, daß bei Ausführung der gasvolumetrischen Methoden mittels Wasserstoffsuperoxyds leicht zu hohe Resultate erhalten werden, wenn die Wasserstoffsuperoxydlösung in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt und vor dem jeweiligen Gebrauch nicht umgeschüttelt wird. Denn es entweicht dann bei dem heftigen Schütteln während der Analyse oft eine nicht ganz unbeträchtliche Gasmenge (aus 10 ccm H_2O_2 oft 0,5—2 mg Sauerstoff), welche infolge der fortwährenden allmählichen Zersetzung des Superoxydes frei wurde, aber bei dem höheren Druck der geschlossenen Flasche in der Flüssigkeit gelöst blieb.

Rohr *c* gewöhnliche Wasserstoffsuperoxydlösung. Die Ausflußröhre *p*, welche am besten in eine Spitze verläuft, damit sich in derselben nicht so leicht Luftblasen bilden, wird vor Beginn des Versuches so tief herabgelassen, daß aus ihr einige Tropfen Wasser ausfließen. Sie muß vor und nach dem Versuche ganz mit Wasser gefüllt sein. Hier-

Fig. 126.



nach stellt man unter die Ausflußröhre den Meßzylinder und öffnet den Hahn. Es gelangt dann das Wasserstoffsuperoxyd auf den Chlorkalk und der sich entwickelnde Sauerstoff drängt ein ihm gleiches Volumen Wasser aus dem Ausflußrohre in das Meßgefäß. Man wartet hierauf bei jedem Versuche eine bestimmte Zeit und liest dann die Wassermenge in dem Meßzylinder ab. Die Berechnung geschieht mit Hülfe der von Vanino veröffentlichten Tabelle (s. S. 516), die für feuchtes Gas gilt.

Hat man beispielsweise bei 10° und 720 mm reduziertem Barometerstand und bei Anwendung von 2,000 g Chlorkalk 140 ccm Wasser im Meßkolben (entsprechend einem gleichen Volumen entwickelten Sauerstoffes) abgemessen, so finden wir in der Tabelle die Zahl 2,858; wir haben also $2{,}858 \times 140 = 0{,}400$ g Chlor für 2 g, also 20,0 Proz.

Ausnahmsweise wird im Chlorkalk auch die Kohlensäure bestimmt, was man dadurch tun kann, daß man ihn mit Salzsäure zersetzt und das (chlorhaltige) Kohlensäuregas in ammoniakalische Chlorcalciumlösung leitet (1 Tl. $CaCl_2$, 6 H_2O, 6 Wasser, 10 Ammoniakflüssigkeit 0,96, einige Zeit ruhig stehen gelassen), ganz in der bei Austreibung des H_2S aus Sulfiden beschriebenen Weise (S. 437). Das Chlor wird durch das Ammoniak in bekannter Weise, am schnellsten durch Kochen der Flüssigkeit zerstört ($4NH_3 + 3Cl = 3NH_4Cl + N$), die Kohlensäure geht in $CaCO_3$ über, das man abfiltriert und wie gewöhnlich bestimmt.

II. Bleichflüssigkeiten und elektrolytische Laugen.

Die „Bleichflüssigkeiten" bestehen im wesentlichen aus Gemengen von Hypochloriten und Chloriden, in vielen Fällen mit freier unterchloriger Säure. Die Basis derselben kann Kalk, Kali, Natron (bei Eau de Javel), auch Magnesia, Zink u. dergl. sein. Gleichviel, ob sie durch Doppelzersetzung von Chlorkalk mit anderen Salzen oder durch Einleiten von Chlor in Kalkmilch, Soda u. dergl. oder durch Elektrolyse von Chloriden dargestellt worden sind, werden wir als ihre Bestandteile finden: Hypochlorit, Chlorid, freie unterchlorige Säure, Chlorat, mit den Basen: Alkalien, Kalk u. s. w., und zwar können kohlensaure neben Ätzalkalien vorhanden sein.

Auch diejenigen elektrolytischen Laugen, welche behufs Darstellung von Ätzalkalien oder aber von Chloraten dargestellt worden sind, enthalten die eben genannten Bestandteile, wenn auch in ganz anderen Verhältnissen als die Bleichlaugen. Die analytischen Methoden sind deshalb in allen Fällen dieselben.

James und Richey (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, 469) geben eine brauchbare Zusammenstellung der in elektrolytischen Werken vorkommenden analytischen Methoden, die nichts Neues enthält.

Bei Bleichlaugen handelt es sich in den meisten Fällen nur um die Bestimmung des bleichenden Chlors, welche genau wie bei Chlorkalk ausgeführt wird; vgl. S. 507 ff. Es kann von unterchlorigsauren Salzen oder aber von freier unterchloriger Säure herrühren. Da diese beiden einen sehr verschiedenen Bleichwert haben (worauf die besonders große Wirkung mancher Bleichlaugen, namentlich auch der elektrolytischen,

Gewicht von 1 ccm Chlor in mg nach Vanino

für einen Barometerstand von 700—770 mm und für eine Temperatur von 10—25°

$$\left[\text{Werte von } \frac{(b - w)\,3{,}16696}{760\,(1 + 0{,}00366\,t)}\right]^{1})\,.$$

Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer Temperatur von 10° bis 12° abgelesen wurde, 1 mm, bei 13° bis 14° 2 mm, bei 20° bis 25° 3 mm in Abzug (zur Reduktion der Barometer-Ablesung auf 0).

Barometerstand mm	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	Barometerstand mm
700	2·777	2·765	2 752	2 740	2·728	2·715	2·702	2·690	2·677	2·664	2·651	2·637	2·624	2·610	2·597	2·583	700
702	2·785	2·773	2·761	2·748	2·736	2·723	2·710	2·698	2·684	2·671	2·658	2·645	2·632	2·618	2 604	2·590	702
704	2·793	2·781	2·769	2·756	2 744	2·731	2·718	2·705	2·692	2·679	2·666	2·653	2·639	2·626	2·612	2·598	704
706	2 801	2·789	2·777	2·764	2·752	2·739	2·726	2·713	2·700	2·687	2·674	2·660	2·647	2·633	2·619	2·606	706
708	2·809	2·797	2·785	2·772	2·760	2·747	2·734	2·721	2·708	2·695	2·682	2·668	2·655	2·641	2·627	2·613	708
710	2·817	2·805	2·793	2·780	2·767	2·755	2·742	2·729	2·716	2·702	2·689	2·676	2·663	2·649	2·635	2·621	710
712	2·826	2·813	2·801	2·788	2·775	2·763	2·750	2·737	2·724	2·710	2·697	2·684	2·670	2·656	2·643	2·629	712
714	2·834	2·821	2·808	2·796	2·783	2·770	2·758	2·745	2·732	2·718	2·705	2·691	2·678	2·664	2·650	2·636	714
716	2·842	2·829	2·816	2·804	2·791	2·778	2·765	2·753	2·739	2·726	2·713	2·699	2·686	2·672	2·658	2·644	716
718	2·850	2·837	2·824	2·812	2·799	2·786	2·773	2·760	2·747	2·734	2·720	2·707	2·693	2·679	2·665	2·651	718
720	2·858	2 845	2·832	2·820	2·807	2·794	2·781	2·768	2·755	2·741	2·728	2·715	2·701	2·687	2·673	2·659	720
722	2·866	2·853	2·840	2·828	2·815	2·802	2·789	2·776	2·763	2·749	2·736	2·723	2·709	2·695	2·681	2·667	722
724	2·874	2 861	2·848	2·836	2·823	2·810	2·797	2·784	2·771	2·757	2·744	2·730	2·716	2·703	2·689	2·674	724
726	2·882	2·869	2·856	2·844	2·831	2·818	2·805	2·792	2·779	2·765	2·751	2·738	2·724	2·710	2·696	2·682	726
728	2·890	2·877	2·864	2·852	2·839	2·826	2·813	2·799	2·786	2·773	2·759	2·746	2·732	2 718	2·704	2·690	728
730	2·898	2·885	2·872	2·860	2·847	2·834	2·821	2·807	2·794	2·780	2·767	2·754	2·740	2·726	2·712	2·697	730
732	2·906	2·893	2·880	2 868	2·854	2·841	2 828	2·815	2·802	2·788	2·775	2·761	2·747	2·733	2·719	2·705	732
734	2·914	2·901	2·888	2·876	2·862	2·849	2·836	2·823	2·809	2·796	2·782	2·769	2·755	2·741	2·727	2·712	734
736	2·922	2·909	2·896	2·883	2·870	2·857	2·844	2·831	2·817	2·804	2·790	2·777	2·763	2·749	2·734	2·720	736
738	2·930	2·917	2·904	2·891	2·878	2·865	2·852	2·839	2·825	2·812	2·798	2·784	2·770	2·756	2·742	2·728	738
740	2·938	2·925	2·912	2·899	2·886	2·873	2·860	2·847	2·833	2·819	2·806	2·792	2·778	2·764	2·750	2·735	740
742	2·946	2 933	2·920	2·907	2·894	2·881	2·868	2·855	2·841	2·827	2·814	2·800	2·786	2·772	2·758	2·743	742
744	2·954	2·941	2·928	2·915	2·902	2·889	2·876	2·862	2·849	2·835	2·821	2·808	2·794	2·780	2·765	2·751	744
746	2·962	2·949	2·936	2·923	2·910	2 897	2·884	2·870	2·857	2·843	2 829	2·815	2·801	2·787	2·773	2·758	746
748	2·970	2·957	2·944	2·931	2·918	2·905	2·891	2·878	2·864	2·851	2·837	2·823	2·809	2·795	2·780	2·766	748
750	2·978	2·965	2·952	2·939	2·926	2·913	2·899	2·886	2·872	2·858	2·845	2·831	2·817	2·802	2·788	2·774	750
752	2·986	2·973	2·960	2·947	2·934	2·921	2·907	2·894	2·880	2·866	2·852	2·838	2·824	2·810	2·796	2 781	752
754	2·994	2·981	2·968	2·955	2·942	2·929	2·915	2·901	2·888	2·874	2·860	2·846	2·832	2·818	2·804	2·789	754
756	3·002	2·989	2·976	2 963	2·950	2·936	2·923	2·909	2·896	2·882	2·868	2·854	2·840	2·825	2·811	2·796	756
758	3·010	2·997	2·984	2·971	2·957	2·944	2·931	2·917	2·904	2·890	2·876	2·862	2·848	2·833	2·819	2·804	758
760	3·018	3·005	2·992	2·979	2·965	2·952	2·939	2·925	2·911	2·897	2·884	2 869	2·855	2·841	2·827	2·812	760
762	3·026	3·013	3·000	2·987	2·973	2·960	2·947	2·933	2·919	2·905	2·891	2·877	2·863	2·849	2·834	2·819	762
764	3·035	3·021	3·008	2·995	2·981	2·968	2·954	2·941	2·927	2·913	2·899	2·885	2·871	2·856	2·842	2·827	764
766	3·043	3·029	3·016	3·003	2·989	2·976	2·962	2·949	2·935	2·921	2·907	2·893	2·878	2·864	2·849	2·835	766
768	3·051	3·037	3·024	3·011	2·997	2·984	2·970	2·957	2·943	2·929	2·914	2·900	2 886	2·872	2·857	2·842	768
770	3·059	3·045	3·033	3·019	3·005	2·991	2·978	2·965	2·951	2·937	2·922	2·908	2·894	2·879	2·865	2·850	770

[1]) Diese Tabelle beruht auf dem Litergewicht für Chlor = 3,16696, während nach den in diesem Buch durchweg zu Grunde gelegten Küsterschen Tabellen dieses = 3,1577 ist. Die Zahlen von Vaninos Tabelle sind also sämtlich um $^{3}/_{1000}$ ihres Betrages zu hoch, was meist zu vernachlässigen sein wird. Vanino hat später (Zsch. anal. Ch. **41**, 539) diese Tabelle bis 30° und für die ungeraden Barometerablesungen ausgerechnet, was als unnötig hier nicht berücksichtigt wird.

beruht), so kann es auf eine Bestimmung der freien unterchlorigen Säure neben dem Hypochlorit ankommen. Man wird für analytische Zwecke nicht annehmen, daß in einer Lösung freie Basis (z. B. Na OH) neben freier unterchloriger Säure (NO Cl) vorkomme; die Hydrolyse kann hier außer Berücksichtigung bleiben. Unlösliche Körper oder ungelöst gebliebene, wie Zn O, $Ca(OH)_2$ u. s. w., können als ohne Wirkung auf HO Cl bleibend angenommen werden. Wenn also gelöste freie Basis vorhanden ist, so wird daneben kein freies HOCl anzunehmen sein; dies wird nur auftreten, wenn alle in Lösung vorhandene Basis durch Säureradikale (der unterchlorigen Säure, Chlorsäure, Salzsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure etc.) beansprucht sind. (Wir werden natürlich annehmen müssen, daß die entsprechenden Salze je nach der Konzentration mehr oder weniger hydrolytisch und elektrolytisch dissoziiert sind, aber auf unsere analytische Betrachtung hat dies keinen Einfluß.)

Man wird also zum Ziele kommen, wenn man die filtrierte, demnach von ungelösten Basen freie Flüssigkeit untersucht: erstens auf ihren Gehalt an Basen, zweitens an Chloridchlor (s. u.), an Kohlensäure, Schwefelsäure und eventuell anderen (hier selten vorkommenden) Säuren; andererseits an „bleichendem Chlor", d. h. dem als Hypochlorit vorhandenen. Wenn dann nach Berechnung der gefundenen Säuren, um eine Natronflüssigkeit zum Beispiel zu nehmen, das Natron auf Grund der gefundenen Daten als Na Cl, Na_2SO_4, Na_2CO_3 und Na O Cl verrechnet ist und noch H O Cl übrig bleibt, so ist letzteres als frei anzunehmen.

Eine andere, viel einfachere Methode ließe sich darauf begründen, daß bei der Einwirkung von Jodkalium auf Hypochlorit 2 Mol. Basis, bei der von KJ auf unterchlorige Säure nur 1 Mol. frei wird:

$$1.\quad Na\,O\,Cl + 2\,K\,J + H_2O = Na\,Cl + 2\,KOH + J_2,$$
$$2.\quad H\,O\,Cl + 2\,K\,J = K\,Cl + KOH + J_2,$$

daß man also nach Entfernung des frei gewordenen Jods durch Thiosulfat den Fall 1. von 2. durch alkalimetrisches Titrieren unterscheiden könnte. Aber man muß dann die Gegenwart von etwa vorhandenem (nach S. 514 oder 521 zu bestimmendem), kohlensaurem Salze beim alkalimetrischen Titrieren in Rechnung ziehen.

Eine Abscheidung der freien unterchlorigen Säure durch Destillation, mit oder ohne Zusatz anderer Säuren, gibt viel zu unsichere Resultate.

Eine einfache Methode zur Unterscheidung von unterchloriger Säure und freiem Chlor ist von mir (Chem. Ind. 1881, 293) auf folgendes Prinzip basiert worden. HOCl macht aus neutraler Jodkaliumlösung Ätzkali frei, was bei freiem Chlor nicht geschieht:

$$1.\quad H\,O\,Cl + 2\,K\,J = K\,Cl + K\,O\,H + J_2,$$
$$2.\quad Cl_2 + 2\,K\,J = 2\,K\,Cl + J_2.$$

Im ersteren Falle wirkt das ausgeschiedene Jod auf das Ätzkali unter Bildung verschiedener Produkte, vor allem Kaliumjodat. Aber man kann dies verhindern, wenn man von vornherein so viel Salzsäure zusetzt, daß das nach Gleichung 1 entstehende KOH sofort in KCl übergeführt wird. Wenn man die zugesetzte Menge der Säure kennt, so kann man dann eine alkalimetrische Operation vornehmen. Wir haben dann nämlich:

$$1a)\quad Cl\dot{O}H + 2KJ + HCl = 2KCl + J_2 + H_2O,$$
$$2a)\quad Cl_2 + 2KJ + HCl = 2KCl + J_2 + HCl.$$

Das heißt: Bei unterchloriger Säure wird auf jedes Molekel derselben ein Mol. HCl neutralisiert; bei der ihr chlorometrisch äquivalenten Menge von Chlor dagegen bleibt die zugesetzte Menge HCl unverändert. Im Falle 1a wird man also, wenn man zuerst mit $^1/_{10}$N.-Thiosulfat, darauf mit Methylorange und $^1/_{10}$N.-Natronlauge titriert, von dem ersteren doppelt so viel brauchen, als dem Unterschiede zwischen dem Titer der ursprünglich zugesetzten Salzsäure und dem zuletzt gefundenen alkalimetrischen Titer entspricht; im Falle 2a aber wird gar kein solcher Unterschied auftreten. In den dazwischenliegenden Fällen ist dann das Verhältnis zwischen HOCl und Cl_2 leicht zu berechnen, da für jedes ccm der verschwundenen $^1/_{10}$N.-Salzsäure immer 2 ccm $^1/_{10}$N.-Thiosulfat auf Hypochlorit kommt.

Bei Gegenwart von freiem oder kohlensaurem Alkali ist obige Methode nur schwierig anwendbar, aber in solchen Fällen ist ja freies Chlor nicht gut anzunehmen.

Chlorsaures Salz kann man bestimmen, indem man erstens das bleichende Chlor nach einer der S. 507 ff. beschriebenen Methoden, zweitens dieses zusammen mit dem Chloratchlor durch Kochen mit Eisenvitriol und Zurücktitrieren mit Chamäleon nach S. 505 bestimmt und das erstere Resultat von dem zweiten abzieht. Man kann auch das Chlor des Hypochlorits und Chlorats zusammen durch Kochen mit starker Salzsäure und Auffangen in Jodkaliumlösung jodometrisch bestimmen; vgl. S. 511.

Nach Winteler (Zsch. angew. Ch. 1903, 33) ist die zuletzt erwähnte Methode recht ungenau, während die Eisenvitriolmethode bis auf 0,1 oder 0,2 Proz. richtige Resultate gibt, wenn man die Hypochlorit und Chlorat enthaltende Lösung zu der abgemessenen, überschüssigen Ferrosulfatlösung setzt und vor dem Erhitzen einige Minuten bei Luftabschluß stehen läßt.

Besser, wenn auch umständlicher, ist die von R. Fresenius ausgearbeitete direkte Methode (Zsch. angew. Ch. 1895, 501). Man versetzt die zu prüfende Lösung mit einem Überschuß einer Lösung von

neutralem Bleiacetat, wodurch ein Niederschlag entsteht, der allmählich unter Entwickelung von Chlor braun wird und dann eine dem Hypochlorit entsprechende Menge von Bleidioxyd enthält:

$$Ca(OCl)_2 + PbCl_2 = PbO_2 + CaCl_2 + Cl_2.$$

Man läßt 8—10 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen, worauf der Chlorgeruch vollständig verschwunden ist; das Chlor bildet dabei mit dem Bleiacetat zum Teil Chlorblei und Bleidioxyd neben freier Essigsäure. Der aus diesen beiden Körpern bestehende Niederschlag wird abfiltriert und ausgewaschen, das Filtrat und Waschwasser durch Abdampfen konzentriert, durch einen kleinen Überschuß von Natriumkarbonat das Blei (und der Kalk) ausgefällt, das Filtrat, welches das Chlorat als Natriumsalz enthält, eingedampft und darin die Chlorsäure nach bekannten Methoden (S. 505) bestimmt.

Fig. 127.

In Laugen, welche neben Chlorat noch viel Hypochlorit enthalten, wie es bei elektrolytischen und anderen Bleichlaugen der Fall ist, ziehen Ditz und Knöpflmacher (Zsch. angew. Ch. 1899, S. 1195 und 1217) vor, das Chlorat durch Zersetzung mittels konzentrierter Salzsäure und Bromkalium bei gewöhnlicher Temperatur jodometrisch zu bestimmen. Dem Verfahren ist von Ditz (Chem.-Ztg. 1901, No. 69) neuerdings folgende Gestalt gegeben worden, die sich auch für Untersuchung von Chloratlaugen eignet. Man verwendet dazu den in Fig. 127 gezeigten Apparat[1]). Die Flasche *a* hält ca. $1^1/_2$ l und kann sowohl mit dem Glasstöpsel *b* wie mit dem Aufsatze *c* verschlossen werden, der oben mit einem Tropftrichter *d*, seitlich mit einem Absorptionsgefäß *e* verbunden ist.

Die zu einer Bestimmung verwendete Laugenmenge soll bei der Untersuchung von Chloratlaugen ungefähr 0,1 g Chlorat, berechnet als $KClO_3$, enthalten. Soll die Menge des Chlorates in Gemischen von Chlorat und Hypochlorit ermittelt werden, so wird man die zu einer

[1]) Zu beziehen von Max Kaehler und Martini in Berlin.

Bestimmung verwendete Laugenmenge so wählen, daß der Gesamtverbrauch an $^1/_{10}$ N.-$Na_2S_2O_3$ 40—50 ccm beträgt. Beträgt das Volumen der angewendeten Laugenmenge 25 ccm oder weniger, so werden 50 ccm konzentrierte Salzsäure verwendet. Bei stärker verdünnten Laugen muß die Salzsäuremenge entsprechend größer genommen werden, also beispielsweise bei Anwendung von 50 ccm der Chlorat enthaltenden Lauge ca. 100 ccm konzentrierte Salzsäure. (Die zur Verdünnung notwendige Wassermenge ist dann entsprechend auch größer zu nehmen.) Die abgemessene, Chlorat enthaltende Lauge wird mit 10 ccm einer 10 proz. Bromkaliumlösung in die Flasche des Apparates gebracht und, nachdem das Absorptionsgefäß bis zu $^2/_3$ der Höhe mit 5 proz. Jodkaliumlösung beschickt worden war, die notwendige Salzsäuremenge (50 ccm) zufließen gelassen. Das Absorptionsgefäß wird nun mit dem Glasstöpsel verschlossen, und nach 5 Minuten langem Stehenlassen werden durch den Tropftrichter 500—600 ccm destilliertes Wasser und hierauf ca. 20 ccm der 5 proz. Jodkaliumlösung mit mäßiger Geschwindigkeit zulaufen gelassen. Es wird kräftig umgeschüttelt, der Inhalt des Absorptionsgefäßes in die Flasche gedrückt, ersteres nachgewaschen, der Aufsatz nach sorgfältigem Abspülen durch den Glasstöpsel ersetzt und das ausgeschiedene Jod mittels $^1/_{10}$ N.-$Na_2S_2O_3$ bestimmt. Entspricht nun 1 ccm der Thiosulfatlösung a g Jod, und werden b ccm der Lösung zur Titration des ausgeschiedenen Jods verbraucht, so findet man die Menge des vorhandenen Chlorates nach der Gleichung

$$g\,KClO_3 = a \times b \times \frac{122{,}60}{761{,}0} = 0{,}1611\ a \times b,$$

die diesem entsprechende Menge an Kaliumchlorid nach der Gleichung

$$g\,KCl = a \times b \times \frac{74{,}60}{761{,}0} = 0{,}0980\ a \times b.$$

Bei der Untersuchung von Chlorat-Hypochloritgemischen muß die Menge des vorher bestimmten Hypochlorites in Abrechnung gebracht werden.

Das Chlorid-Chlor wird am bequemsten (nach meinem, von anderen öfters wiederholtem Vorschlage) wie folgt bestimmt. Man bestimmt zunächst das bleichende Chlor nach Penot (S. 511), wodurch es ja vollständig in Chlorid übergeht, während aus dem Arsenit Natriumarsenat wird. Das letztere ist nun ein ausgezeichneter Indikator für die Silbertitrierung, weit besser als das Kaliumchromat. Man braucht also nur den Überschuß des Alkalis beinahe durch Salpetersäure wegzunehmen (ein kleiner Überschuß von Karbonat schadet nichts, wohl aber freie Säure), worauf man mit Silbernitrat unter gutem Umschütteln, genau wie S. 142 beschrieben, titriert, bis der Niederschlag durch Bildung

von ein wenig Silberarsenat rötlich geworden ist. Dies ist viel empfindlicher als das von Mohr (S. 141) als Indikator angewendete Chromat, so daß man keinen Abzug für zu viel gebrauchtes $AgNO_3$ zu machen braucht. Selbstverständlich kann man das Chlorid auch gewichtsanalytisch bestimmen. Wenn man nun von dem gefundenen Chlor das dem Hypochlorit entsprechende abzieht, so findet man das ursprünglich vorhandene Chloridchlor.

Über Bestimmung der Kohlensäure vergleiche man das bei der Analyse der Deacon-Gase S. 499 ff. und des Chlorkalks S. 514 Gesagte. Natürlich kann Kohlensäure in bestimmbarer Menge in Bleichlösungen nicht bei Gegenwart von Kalk und Magnesia, sondern nur in Kali- oder Natron-Bleichflüssigkeiten oder in elektrolytischen Kali- oder Natronlaugen vorkommen. Man kann sie dann ohne Austreibung dadurch bestimmen, daß man das Hypochlorit durch Kochen mit kohlensäurefreiem Ammoniak vollständig zerstört, d. h. in Chlorid umwandelt, bei Kohlensäureabschluß erkalten läßt, in einem Teil der Flüssigkeit mit Methylorange die gesamte Alkalinität bestimmt und in einem anderen Teile nach Zusatz von Chlorbaryum das freie Alkalihydrat nach S. 86 und 432 bestimmt, so daß die Differenz auf Karbonat verrechnet werden kann. Natürlich kann man aber auch statt dieser Restmethode aus der von Hypochlorit befreiten Flüssigkeit die Kohlensäure mittels starker Säuren austreiben und gewichtsanalytisch oder gasvolumetrisch direkt bestimmen (S. 171). Vgl. auch unten Blattners Methode.

Was die Basen betrifft, so bestimmt man, falls, wie gewöhnlich, nur eine derselben vorhanden ist, die Gesamtmenge der Basis durch Abdampfen mit Schwefelsäure als Sulfat. Kalk und Magnesia kann man natürlich auch nach Zerstörung des Hypochlorits durch Kochen mit starken Säuren als Oxalat bezw. Pyrophosphat bestimmen.

Blattner (nach Lunges Sodaind. III, 385) beschreibt folgende elegante Methode zur Bestimmung von freiem und kohlensaurem Alkali im Eau de Javel. Sie beruht darauf, daß Phenolphtalein in einer Hypochloritlösung seine rote Farbe bewahrt, so lange noch Ätznatron vorhanden ist, aber nach Verschwinden des letzteren durch freies Chlor zerstört wird, worauf auch erneuter Zusatz von Alkali die Farbe nicht mehr herstellen kann. Man versetzt 10 ccm der Bleichlauge mit 150 ccm gekochtem und wieder abgekühltem destillierten Wasser und einigen Tropfen einer 1 proz. alkoholischen Phenolphtaleinlösung und läßt unter Schütteln Normalsäure einlaufen. Wenn nach Zusatz eines neuen Tropfens Phenolphtalein die Färbung durch 5 Sekunden langes Schütteln verschwindet, so ist alles freie NaOH gesättigt, also für jedes ccm der Normalsäure 0,03105 g $Na_2O = 0{,}04006$ g NaOH vorhanden. Zur Bestimmung des Gesamtalkalis, d. h. NaOH und

Na_2CO_3, kocht man eine andere Probe mit Ammoniak, bis aller Hypochlorit zerstört und alles unveränderte Ammoniak wieder ausgetrieben ist, und titriert dann alkalimetrisch. (Diese Methoden eignen sich namentlich auch zur Untersuchung von elektrolytisch gewonnener Kali- oder Natronlauge, welche noch Hypochlorit enthält.)

Eine sehr einfache Methode zur Bestimmung des freien Alkalis ist folgende. Man setzt zu der Lösung etwas chemisch-reines, neutrales Wasserstoffsuperoxyd (von E. Merck zu beziehen), worauf das NaOCl mit H_2O_2 ergibt: $NaCl + H_2O + O_2$. Hierauf wird dann NaOH und Na_2CO_3 wie gewöhnlich titriert (S. 86 und 432).

H. v. Huber (Zsch. f. Elektroch. **7**, 396) bespricht die Untersuchung von elektrolytischen Laugen, in denen Chromat enthalten ist. Er zeigt, daß man das freie Alkali hierbei nicht durch Phenolphtalein titrieren kann, wohl aber mit Methylorange, das ganz scharf den Umschlag von K_2CrO_4 zu $K_2Cr_2O_7$ anzeigt. Wenn man also den Chromgehalt schon kennt, so muß man von der verbrauchten Säuremenge einfach den zur Umwandlung von Monochromat in Dichromat verbrauchten Betrag abziehen. Bei unbekannter Chrommenge fällt man mit Chlorbaryum und titriert bei geringem Chromgehalt ohne weiteres, bei größerem nach Abfiltrieren des Baryumchromats. Vorher muß man aber das vorhandene Hypochlorit und freie unterchlorige Säure ohne Änderung des Alkaligehaltes beseitigen, was durch Zusatz von neutralem Natriumsulfit oder Natrium-Thiosulfat geschehen kann. [Bei Natriumsulfit müßte man jeden Überschuß vermeiden, weil durch Methylorange erst bei Bildung von $NaHSO_3$ Neutralität angezeigt wird, also dem entsprechend Säure verbraucht werden würde; vgl. S. 77.]

III. Chlorsaures Kali.

Das chlorsaure Kali des Handels ist meist beinahe chemisch rein und enthält nur eine ganz geringe Spur von Chloriden, die nicht über 0,05 Proz. betragen soll. Zur Nachweisung einer so geringen Menge muß man ziemlich viel, etwa 50 g der Substanz in absolut chlorfreiem destillierten Wasser auflösen, wobei weder unlöslicher Rückstand, noch Färbung durch organische Substanz entstehen soll, und das Chlorid durch Silbernitrat ausfällen. Schwefelammonium soll absolut keine Färbung (von Eisen, Mangan oder Blei herrührend) geben.

Garnier (Fischers Jahresb. 1885, 260) hat in chlorsaurem Kali Arsen gefunden.

Salpeter kann in chlorsaurem Kali nur als Verfälschung vorkommen. Die deutsche Pharmakopoe will dies durch alkalische Reaktion der geschmolzenen Masse nachweisen, was nach allen Autoren

durchaus trügerisch ist, da auch reines Kaliumchlorat nach dem Schmelzen alkalisch reagiert. Besser sind folgende Reaktionen (nach Krauch, Prüf. d. Reag. S. 143).

Man erwärmt 1 g des Salzes mit 5 ccm Natronlauge; entsteht hierbei infolge eines Gehaltes von Ammoniumverbindungen Ammoniak, so kocht man, bis alles Ammoniak vertrieben ist. Sodann bringt man in die erkaltete Flüssigkeit je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver und erwärmt von neuem. Jetzt auftretendes Ammoniak rührt von einem Gehalte an Nitrat her. Nach Scholvien (Apoth.-Ztg. 1887, 408) wird das chlorsaure Kali erhitzt, bis das zurückbleibende Chlorkalium nochmals geschmolzen ist. Die Lösung der Schmelze in Wasser darf nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure durch Jodzinkstärkelösung nicht bis zur Undurchsichtigkeit gefärbt werden. Eine lichte Blaufärbung ist zulässig, denn schon 0,01 Proz. Salpeter verursacht eine so intensive Färbung, daß die Flüssigkeit völlig undurchsichtig wird.

Eine quantitative Bestimmung der Chlorsäure in käuflichem Chlorat wird wohl bei dem geringen Betrage der Verunreinigungen kaum je vorgenommen; dies könnte nach der S. 505 beschriebenen Methode geschehen. Sie könnte in Frage kommen, wenn man ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Natron durch indirekte Analyse zu untersuchen hätte; doch scheinen solche Gemenge in der Praxis noch nicht aufgetreten zu sein.

IV. Flüssiges Chlor.

Eigenschaften desselben nach Dr. A. Lange, Niederschöneweide, im Taschenb. d. Berliner Bezirksvereines Deutscher Chemiker für 1898 bis 1899, S. 82.

Spez. Gew. bei	0°	1,469;	15°	1,426;	30° 1,381
Dampfdruck -	0°	3,7;	15°	5,8;	30° 8,7 Atm.

1 kg entspricht bei 0° und 760 mm Druck einem Gasvolumen von 316 Liter.

Kritische Temperatur 146°.

Kritischer Druck 93,5 Atm.

Siedepunkt bei 760 mm — 33,6°.

Schmelzpunkt des erstarrten Gases — 102°.

Transportbedingungen für deutsche Eisenbahnen: für 1 kg Füllung erforderlicher Gefäßraum 0,9 l; amtliche Prüfung der Transportzylinder auf einen Druck von 50 Atm.; Wiederholung der Druckprüfung verlangt jedes Jahr.

Druck und Volumgewicht des flüssigen Chlors.
Nach R. Knietsch (Ann. d. Chem. **259**, 100).

Temp. Grad	Druck	Spez. Gewicht	Mittlerer Ausdehnungskoeffizient
— 88	37,5 mm Hg	—	—
85	45,0 - -	—	—
80	62,5 - -	1,6602	
75	88,0 - -	1,6490	
70	118 - -	1,6382	
65	159 - -	1,6273	
60	210 - -	1,6167	
55	275 - -	1,6055	0,001409
50	350 - -	1,5945	
45	445 - -	1,5830	
40	560 - -	1,5720	
35	705 - -	1,5589	
33,6	760 - -	1,5575	
30	1,20 Atm.	1,5485	
25	1,50 -	1,5358	
20	1,84 -	1,5230	
15	2,23 -	1,5100	0,001793
10	2,63 -	1,4965	
5	3,14 -	1,4830	
0	3,66 -	1,4690	
+ 5	4,25 -	1,4548	0,001978
10	4,95 -	1,4405	
15	5,75 -	1,4273	0,002030
20	6,62 -	1,4118	
25	7,63 -	1,3984	0,002190
30	8,75 -	1,3815	
35	9,95 -	1,3683	0,002260
40	11,50 -	1,3510	
50	14,70 -	1,3170	0,002690
60	18,60 -	1,2830	
70	23,00 -	1,2430	0,003460
80	28,40 -	1,2000	
90	34,50 -	—	—
100	41,70 -	—	—
110	50,80 -	—	—
120	60,40 -	—	—
130	71,60 -	—	—
146	93,50 -	kritischer Punkt	—

Kalisalze.

Von

Chefchemiker Dr. **L. Tietjens**, Leopoldshall.

Allgemeines über die Bestimmung des Kalis.

Unter den Methoden, welche zur Bestimmung des Kalis Anwendung finden, ist die sogen. abgekürzte Freseniussche — Abscheidung des Kalis als Kaliumplatinchlorid — die wichtigste; dieselbe hat in der Kaliindustrie allgemein Eingang gefunden. Neben dieser Bestimmungsweise verdient von allen in Vorschlag gebrachten anderen die Überchlorsäure-Methode, welche auf der Abscheidung des Kalis als Kaliumperchlorat beruht, die größte Beachtung. Diese besonders von Wense (Zsch. angew. Ch. 1891, 691) und Caspari (Zsch. angew. Ch. 1893, 68) (s. a. Kreider, Zsch. anorg. Ch. 9, 343) gründlich durchgearbeitete Analysenmethode kann der alten Platinmethode gleichwertig an die Seite gestellt werden, was auch dadurch zum Ausdruck gekommen ist, daß sie von dem V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu Berlin 1903 als internationale Bestimmungsmethode neben der Freseniusschen angenommen worden ist.

A. Bei der Abscheidung des Kalis als Kaliumplatinchlorid nach der abgekürzten Freseniusschen Methode, welche von Precht (Zsch. anal. Ch. 1879, 509) einer gründlichen Durcharbeitung unterzogen wurde, ist der größte Wert auf eine reine Platinchloridlösung zu legen. Sie soll namentlich frei sein von Platinchlorür und Stickoxydverbindungen und möglichst wenig freie Salzsäure enthalten. Auch ist darauf zu achten, daß die Platinchloridlösung nicht infolge unreiner Reagentien durch Schwefelsäure und — bei mangelhaftem Auswaschen des wiedergewonnenen Platins aus den Platinresten — durch Kaliumplatinchlorid verunreinigt ist. (Die Darstellung der Platinchloridlösung ist weiter unten beschrieben.)

Zum Auswaschen des Kaliumplatinchloridniederschlages ist möglichst hochprozentiger Alkohol zu verwenden, da erstens Kaliumplatin-

chlorid in absolutem Alkohol etwa wie 1 : 40000, in 80 proz. Alkohol dagegen etwa wie 1 : 25000 löslich ist, und zweitens die in Frage kommenden Platinchloriddoppelsalze des Natriums, Calciums und Magnesiums in absolutem Alkohol mindestens ebenso leicht — das Natriumsalz sogar bedeutend leichter — als in schwächerem Alkohol löslich sind. Die von vielen Chemikern gemachte Beobachtung, daß mit 80proz. Alkohol richtigere Zahlen als mit höherprozentigem gefunden werden, dürfte wohl auf eine Kompensation von Fehlern zurückzuführen sein, und zwar so, daß ein Mehrbefund an Kaliumplatinchlorid — infolge geringer Verunreinigung der Platinchloridlösung — aufgehoben wird durch die größere Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids in 80 proz. Alkohol. Der von dem „Verbande landw. Versuchsstationen im Deutschen Reiche" gemachte und vereinbarte Vorschlag, den Kaliumplatinchloridniederschlag durch Auflösen in heißem Wasser und Filtrieren von seinen Verunreinigungen zu befreien, dürfte nur teilweise den gewünschten Erfolg haben, denn der Niederschlag kann außer Platinchlorür und in Wasser unlöslichen Sulfaten noch Chlorbaryum, von einem Überschuß beim Ausfällen der Schwefelsäure herrührend, und das Kaliumplatinchlorid, welches aus unreiner Platinchloridlösung stammt, enthalten. Diese Verunreinigungen werden selbstverständlich durch das Auflösen in heißem Wasser nicht entfernt. Einfacher ist es doch — zumal die zuzusetzende Platinchloridlösung immer gemessen wird — eine bestimmte Menge der Platinchloridlösung, etwa 10 ccm, einzudampfen, den Rückstand mit Alkohol aufzunehmen, auszuwaschen, zu trocknen, zu wägen und das gefundene Gewicht in entsprechendem Verhältnis von dem Totalgewicht der Kaliumplatinchloridniederschläge in Abzug zu bringen.

Das Sammeln des Kaliumplatinchloridniederschlages geschieht entweder auf Papierfiltern oder in Goochschen Tiegeln. In der Staßfurter Kaliindustrie verwendet man fast ausschließlich die ersteren und bevorzugt unter diesen die schwedischen Filter (J. H. Munktell, No. 1, F. 9 cm), welche bei genügender Undurchlässigkeit (für Niederschläge) ein rasches Filtrieren ermöglichen. Zur Beschleunigung des Filtrierens wendet man allgemein eine Saugvorrichtung an. An Stelle einer Spritzflasche benutzt man zum Auswaschen, namentlich wenn täglich eine große Anzahl von Kalibestimmungen anzufertigen ist, mit Vorteil eine etwa 10 l haltende Standflasche, am Boden mit Tubus versehen, aus welcher aus einer Höhe von etwa 60 cm oberhalb des Arbeitstisches mittels durchbohrten Korks, Glasrohrs, Gummischlauchs mit Quetschhahn und Glasspitze Alkohol zum Spritzen auf die Kaliumplatinchloridniederschläge zugeführt wird.

Zur Darstellung von Platinchlorid dienen in den meisten Fällen die bei den Kalianalysen erhaltenen alkoholischen Waschflüssigkeiten,

bezw. Niederschläge von Kaliumplatinchlorid. Die mit $^1/_3$ Wasser verdünnte alkoholische Platinlösung wird in einer geräumigen Porzellanschale auf dem Wasserbade unter Zusatz von Soda zum Sieden erhitzt, und das zu reduzierende Kaliumplatinchlorid allmählich in die im Reduzieren begriffene Flüssigkeit eingetragen. Die Erhitzung auf dem Wasserbade und der Ersatz der neutralisierten Soda muß so lange stattfinden, bis die über dem Platinmohr stehende Flüssigkeit vollkommen klar, alkalisch und nur ganz schwach gelblich gefärbt ist. Nachdem sie abgegossen ist, wird das reduzierte Platin durch Kochen mit Salzsäure und Wasser gereinigt, auf dem Wasserbade getrocknet und sorgfältig ausgeglüht, um etwa vorhandene organische Platinverbindungen zu zerstören. Es ist zweckmäßig, das nach dem Glühen feingeriebene Platin mit reiner konzentrierter Salpetersäure einmal aufzukochen, dieselbe abzugießen und das Lösen des Platins in einer geräumigen Porzellanschale auf dem Wasserbade vorzunehmen, indem man das Platin mit ungefähr dem vierfachen Gewicht reiner konzentrierter Salzsäure erwärmt und Salpetersäure (im Verhältnis 4 Salzsäure : 1 Salpetersäure) allmählich zusetzt. Nach erfolgter Lösung wird so weit eingedampft, bis ein mit dem Glasstabe herausgenommener Tropfen erstarrt. Die beim Erkalten zu einem Krystallkuchen erstarrende Platinchloridlösung wird nun mit Wasser aufgenommen und nach erfolgter Filtration so weit verdünnt, daß in 10 ccm Lösung 1 g Platin enthalten ist (spez. Gew. 1,18). Ist die Lösung durch Platinchlorür oder Stickoxydverbindungen verunreinigt, so muß man ersteres durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure und wenig Salpetersäure in Chlorid überführen und letztere durch abwechselnden Zusatz von Salzsäure und Wasser während des Eindampfens entfernen.

Die Reduktion der Platinrückstände (Waschflüssigkeit und Niederschläge) kann auch mit Zinkstaub vorgenommen werden.

Bei Verwendung von Platinblechabfällen zur Gewinnung von Platinchlorid ist ein etwaiger Gehalt derselben an Iridium durch Ausfällen der Platinlösung mittels Chlorammoniums und nachheriges Reduzieren zu beseitigen. — Eine Prüfung der Platinchloridlösung auf ihre Reinheit geschieht am zweckmäßigsten mit einem aus chemisch reinen Stoffen hergestellten 80er Chlorkalium von bekannter Zusammensetzung.

B. Die zweite in der Staßfurter Kaliindustrie mehr und mehr neben der Platinmethode sich einbürgernde Bestimmungsweise des Kalis, die Überchlorsäuremethode, bietet den großen Vorteil gegenüber der Platinmethode, daß sie eine leichtere Behandlung der Sulfate zuläßt. Die Perchlorate des Natriums, Calciums, Magnesiums und auch namentlich des Baryums sind in Alkohol löslich, so daß beim Ausfällen der Schwefelsäure in den Sulfatsalzen ein kleiner Überschuß von Chlorbaryum

nicht schadet. Bei der Platinmethode hingegen ist auch ein geringer Überschuß von Chlorbaryum streng zu vermeiden, da Baryumplatinchlorid durch Alkohol zersetzt wird. Nach Precht (Zsch. anal. Ch. 1879, 516) wird der Grad dieser Zersetzung durch folgende Zahlen ausgedrückt:

1 Molekül $BaCl_2$ wurde eingedampft mit $PtCl_4$ entsprechend:	Von dem vorhandenen $BaCl_2$ waren als unlöslich ausgeschieden in Proz.:
1 Molek.	68,0
1,3 -	61,3
1,5 -	53,4
1,8 -	42,0
2,0 -	29,8
2,5 -	16,1
3,0 -	5,2
4,0 -	3,0

Das Kaliumperchlorat läßt sich infolge seiner körnigen Beschaffenheit leicht auswaschen und leicht filtrieren; auch ist ein sehr weites Eindampfen der Niederschläge, was bei der Platinmethode zu unrichtigen Zahlen Veranlassung geben kann, nicht von irgend welchem Nachteil, sondern durchaus geboten, um eine vollständige Umsetzung der Chloride zu Perchloraten herbeizuführen. Die Überchlorsäuremethode hat außerdem den Vorzug der größeren Billigkeit im Vergleich mit der Platinmethode und ruft auch nicht derartige Krankheitserscheinungen hervor, wie sie zuweilen bei dem Aufarbeiten der Platinrückstände auftreten.

Zur Herstellung von Überchlorsäure wird Kaliumperchlorat, bezw. Kaliumchlorat verwandt. Ersteres wird als ständige Verunreinigung des Chilisalpeters aus diesem vielfach gewonnen und in den Handel gebracht. Caspari (vgl. S. 525) stellt Überchlorsäure in folgender Weise dar:

Kaliumchlorat wird in hessischen Tiegeln von 15 cm Höhe in einem aus Ziegelsteinen gebildeten Ofen so lange erhitzt, bis ein Verdicken der Schmelzmasse zu einem unbeweglichen Brei eintritt, was das Ende der Zersetzung zu Kaliumperchlorat anzeigt. Die zerriebene Schmelze wird alsdann mit der $1^1/_2$ fachen Menge Wasser zum Kochen erhitzt, die chlorkaliumhaltige Lösung nach dem Erkalten abgegossen und der Rückstand durch Decken mit kaltem Wasser weiter von Chlorkalium gereinigt und schließlich getrocknet. — Die Umsetzung des Kaliumperchlorats zu Überchlorsäure wird mit Kieselflußsäure vorgenommen nach der Formel:

$$2\,KClO_4 + H_2SiF_6 = K_2SiF_6 + 2\,HClO_4.$$

Man löst das Kaliumperchlorat mit ungefähr der 7 fachen Menge heißen Wassers in einer geräumigen Porzellanschale auf und setzt unter

Umrühren Kieselflußsäure in geringem Überschuß hinzu. Das Kochen wird unter Ersatz des verdampften Wassers so lange fortgesetzt, bis sich harte Teilchen von Kaliumperchlorat nicht mehr erkennen lassen. Die nach dem Erkalten von dem gallertartigen Brei von Kieselfluorkalium durch Filtrieren oder Dekantieren getrennte Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade möglichst konzentriert und dann an einem kalten Orte 24 Stunden stehen gelassen, in welcher Zeit sich alles noch vorhandene Kalium als Kieselfluorkalium und zum kleinen Teil als Kaliumperchlorat abgesetzt haben wird. Nach Filtrieren durch ein Asbestfilter wird die Flüssigkeit mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und die noch vorhandene Kieselflußsäure und Schwefelsäure (als Verunreinigung der Kieselflußsäure) mit Chlorbaryumlösung kalt ausgefällt. Ein kleiner Überschuß an Chlorbaryum ist empfehlenswert. Die nach einigen Stunden geklärte Lösung wird nun so weit eingedampft, bis Salzsäuredämpfe nicht mehr entweichen und sich weiße Nebel von Überchlorsäure zeigen. Beim Erkalten scheiden sich noch zuweilen Reste von Kaliumperchlorat und Nadeln von Natriumperchlorat aus. Die hiervon durch Filtrieren zu befreiende konzentrierte Säure wird endlich mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, wobei sich noch etwa gelöst gebliebenes Kieselfluorbaryum und Baryumsulfat nach 1—2 Tagen abscheiden. Nach nochmaligem Filtrieren ist das Reagens fertig.

Kreider (vgl. S. 525) schlägt zur Darstellung von Überchlorsäure folgende Arbeitsweise vor:

100—300 g Natriumchlorat werden in einer Glasretorte so hoch erhitzt, bis sich Sauerstoff entwickelt. Nach einiger Zeit — etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden — wird die Schmelze vollkommen fest, ein Zeichen, daß die Umsetzung des Chlorats zu Perchlorat und Chlorid vollendet ist. Die Masse wird nach dem Erkalten in eine geräumige Porzellanschale gespült und mit einer genügenden Menge Salzsäure zur Zersetzung noch vorhandenen Chlorats behandelt. Alsdann wird der ganze Inhalt auf dem Wasserbade oder auf freier Flamme unter fleißigem Rühren zur Trockne eingedampft. Der zerriebene Rückstand wird mit möglichst konzentrierter Salzsäure im Überschuß behandelt, um Überchlorsäure in Freiheit zu setzen und Chlornatrium unlöslich zu machen. Die Trennung der Säure vom Salz geschieht durch Filtration mittels eines Gooch-schen Tiegels. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade bis zur Entfernung sämtlicher Salzsäure und bis zum Auftreten der weißen Überchlorsäuredämpfe eingedampft.

C. Von weiteren Vorschlägen zur Bestimmung des Kalis sind noch die folgenden zu nennen:

Die lange Zeit in der Staßfurter Kaliindustrie übliche Abscheidung des Kalis als Kaliumhydrotartrat wurde von Frank (Dinglers pol.

J. **183**, 40), Fleischer (Zsch. anal. Ch. 1870, 331) und besonders von Bayer (Chem.-Ztg. 1893, 686) wesentlich verbessert. Bayer setzt der kalihaltigen Lösung so viel Natriumkarbonat zu, als den vorhandenen Säuren entspricht, und hierauf Essigsäure und Weinsäure im Überschuß. Nach Erhitzen der Flüssigkeit wird so viel absoluter Alkohol zugefügt, daß sein Gehalt 25 Proz. ausmacht. Die nach 2 Stunden klar abgesetzte Lösung wird filtriert, der Niederschlag mit 25 proz. Alkohol vom Natriumbitartrat befreit und schließlich mit 50 proz. Alkohol ausgewaschen. Niederschlag samt Filter werden mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator titriert.

Die Alaunprobe (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1866, 273), welche ebenfalls viele Jahre in den Staßfurter Fabriken in Gebrauch war, besteht darin, daß man das zu untersuchende Kalisalz in Alaunmutterlauge auflöst, soweit eindampft, bis sich eine Salzhaut bildet, auskrystallisieren läßt und das abgeschiedene Salz nach dem Auswaschen — zuerst mit Mutterlauge, darauf mit Wasser — trocknet, wägt und auf Chlorkalium berechnet.

Die Abscheidung des Kalis als Kieselfluorkalium wird nach Rose (Journ. pr. Ch. **102**, 7) aus der konzentrierten Kalisalzlösung mit einem Überschuß von reiner Kieselflußsäure und der gleichen Menge Alkohol bewirkt. Der gelatinöse Niederschlag von Kieselfluorkalium wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit 50 Proz. Alkohol ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

Zu erwähnen sind noch: Die Fällung des Kalis als Kaliumpikrat nach Hager (Pharm. Centr. **22**, 225), als Kaliumwismuthyposulfit nach Carnot (Compt. rend. 1878, No. 7) und Campari (Zsch. anal. Ch. 1884, 60) und die Bestimmung des Chlorkaliums durch die verschiedene Temperaturerniedrigung beim Auflösen des Chlorkaliums und Chlornatriums in Wasser nach Gay-Lussac.

Als Abarten der Platinmethode mögen noch folgende Arbeitsweisen erwähnt werden:

Vogel und Häfcke (Landw. Versuchsst. XI, VII, 97) umgehen die Ausfällung der Schwefelsäure (in den Kalisalzen mit Schwefelsäuregehalt), indem sie, dem schon von Finkener gemachten Vorschlage folgend, die Alkalien als Sulfate mit einem geringen Überschuß von Platinchlorid behandeln. Bei der Untersuchung z. B. des Kainits verfahren die Verff. so, daß sie 10 g Salz in einem 500 ccm-Kolben mit etwa 300 ccm Wasser kochend lösen und nach dem Erkalten bis zur Marke auffüllen. 50 ccm (1 g) der Lösung werden in einer Platinschale fast zur Trockne verdampft und nach dem Erkalten mit 20 ccm einer Lösung von neutralem, kohlensaurem Ammon (Schaffgotsch'sche Lösung) — zwecks Abscheidung von Kalk und Magnesia — versetzt. Der anfäng-

lich entstehende voluminöse Niederschlag wird durch starkes Umrühren wieder in Lösung gebracht; später scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus. Es sind aber zur vollständigen Abscheidung von Kalk und Magnesia etwa 12 Stunden nötig. Der Niederschlag wird dann auf ein kleines Filter gebracht und mit 10—15 ccm Schaffgotsch'scher Lösung ausgewaschen. Das Filtrat wird nach Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in einer Platinschale zur Trockne verdampft, wobei die Schale mit einem Uhrglas zu bedecken ist, um ein Verspritzen des Inhalts durch sich entwickelnde Kohlensäure zu verhüten. Der Rückstand wird dann zum Entfernen der Ammonsalze schwach geglüht, in heißem Wasser gelöst, durch ein kleines Filter in eine Porzellanschale von etwa 10 cm Durchmesser filtriert, mit Platinchlorid und etwas Salzsäure versetzt und bis zur Zähflüssigkeit eingedampft. Die erkaltete Krystallmasse wird mit 20—25 ccm eines Gemisches von 2 Tl. absoluten Alkohol und 1 Tl. Äther recht fein zerrieben und so lange ausgewaschen, bis die durch einen Goochschen Tiegel filtrierte Waschflüssigkeit farblos erscheint. Der im Tiegel verbleibende Rückstand, welcher aus Kaliumplatinchlorid und Natriumsulfat besteht, wird nach 5—10 Minuten langem Trocknen im Trockenschrank in einem Wasserstoffstrom in der Art zersetzt, wie man es in den Roseschen Tiegeln auszuüben pflegt, indem man Sorge trägt, daß die Temperatur nicht viel über 250° C. steigt. Die Reduktion ist in der Regel nach 10—15 Minuten beendet. Die Auslaugung des reduzierten Platins geschieht in demselben Tiegel mit heißem Wasser. Der Tiegel wird dann getrocknet, geglüht, gewogen und unter Zugrundelegung des Atomgewichtes für Platin mit 194,34 der Gehalt an Kali (Faktor 0,4837) berechnet.

Wenngleich gegen diese Methode vom theoretischen Standpunkte aus nichts einzuwenden ist, wird sie doch nicht imstande sein, den Beifall des technischen Chemikers in gleichem Maße zu gewinnen, wie die alte abgekürzte Platinmethode und die Überchlorsäuremethode, und zwar aus dem Grunde, weil die Manipulationen bei der Vogel-Häfckeschen Methode doch bei weitem komplizierter und zeitraubender sind als bei den zuvor erwähnten Bestimmungsweisen. Schon das Ausfällen von Kalk und Magnesia, was etwa 12 Stunden erfordert, macht die Methode für Verkaufsanalysen von Kalisalzen, welche in den meisten Fällen eine schnelle Erledigung erheischen, nicht empfehlenswert. Sie soll allerdings hauptsächlich zur Bestimmung des Kalis in organischen Stoffen dienen. Ein Vorzug der Methode ist der geringe Verbrauch an Platinchlorid und Alkohol.

Hilgard (Zsch. anal. Ch. 1893, 184) vermeidet die direkte Wägung des Kaliumplatinchlorids und bevorzugt Wägung des reduzierten

Platins. Zu diesem Zweck benutzt er einen kleinen Platintiegel, dessen Innenseite zur Hälfte mit Platinschwamm überzogen ist, was er durch Zersetzung einiger Dezigramme Kaliumplatinchlorids in dem zu verwendenden Tiegel bei gleichzeitigem Neigen und Umdrehen desselben bewerkstelligt. Diese Schicht Platinschwamm soll eine Reduktion von Kaliumplatinchlorid schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur hervorrufen. Nach beendeter Reduktion wird längere Zeit stark erhitzt, wobei sich der größte Teil des Chlorkaliums verflüchtigen soll. Durch Hinzufügen einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure in den erkalteten Tiegel und nachheriges Erwärmen ersieht man an einer gelblichen Färbung, ob die Zersetzung eine vollständige war, und wiederholt nötigenfalls das Glühen unter Zusatz von etwas Oxalsäure. Nach genügendem Auswaschen des Platinschwammes durch Dekantieren glüht und wägt man.

Den gleichen Zweck, also Umgehen einer Wägung des Kaliumplatinchlorids, verfolgen die Verfahren, bei welchen ein Zerlegen des Doppelsalzes mittels reduziernder Substanzen, wie ameisensaurer und oxalsaurer Salze, Magnesium- oder Zinkstaub, herbeigeführt und entweder das abgeschiedene Platin bestimmt oder in der von Platin abfiltrierten Flüssigkeit das Chlor titriert wird. Von den letzteren Methoden ist wohl die von Fabre (Chem.-Ztg. 1896, 502), vereinfacht von Diamant (Chem.-Ztg. 1898, 99), am bemerkenswertesten. Fabre reduziert das gelöste Kaliumplatinchlorid mit Magnesiumstaub in der Wärme, filtriert das Platin und den überschüssigen Metallstaub ab und bestimmt in der Lösung das Chlor titrimetrisch. Diamant nimmt statt Magnesiumstaub Zinkstaub, weil letzterer bereits in der Kälte reduzierend wirkt, auch vermeidet er dabei eine bei Anwendung von Magnesiumstaub leicht auftretende Bildung von unlöslichem Magnesiumoxychlorid, was durch Zusatz von Schwefelsäure und darauf folgendes Neutralisieren der überschüssigen Säure mittels Calciumkarbonats zu beseitigen wäre.

Die in den Vereinigten Staaten von Nordamerika vielfach gebräuchliche Lindo-Gladdingsche Untersuchungsmethode für Kalisalze hat in den Händen der meisten Chemiker keine zufriedenstellenden Resultate ergeben (s. Breyer und Schweitzer [Zsch. anal. Ch. 1896, 687] und Robinson [Journ. Amer. Chem. Soc. **16**, 364]). Diese Methode bezweckt, bei Untersuchung von Kainit oder schwefelsauren Kalisalzen eine vorherige Umsetzung der Sulfate in die entsprechenden Chloride zu vermeiden, indem sie vorschreibt, bei der Untersuchung von Kainit oder schwefelsaurem Kali eine abgemessene Portion (0,5 g in Lösung) mit 0,25 g Chlornatrium und einigen Tropfen Salzsäure zu versetzen, mit 15 ccm Platinlösung (1 : 10) einzudampfen, den Rückstand so lange mit Alkohol (80 Proz.) auszuwaschen, bis alles Natriumplatinchlorid entfernt ist, und schließlich mit einer nach folgender Vorschrift bereiteten

Chlorammoniumlösung zu behandeln: „Eine Lösung von 100 g Chlorammonium in 500 ccm Wasser wird mit 10 g Kaliumplatinchlorid versetzt und dann 6—8 Stunden lang öfter tüchtig durchgeschüttelt, über Nacht stehen gelassen und filtriert." Mit dieser Lösung soll der Kaliumplatinchlorid-Niederschlag auf dem Filter oder in der Schale bis zur Entfernung aller Sulfate ausgewaschen, nochmals mit 80 proz. Alkohol nachgespült, getrocknet und gewogen werden.

Schweitzer und Lungwitz (Chem.-Ztg. 1894, 1320) wenden bei kompliziert zusammengesetzten kalihaltigen Düngern zum Ausfällen der Schwefelsäure bezw. Phosphorsäure eine Lösung von Baryumoxalat in Salzsäure an und entfernen durch weiteres Zufügen von Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak die alkalischen Erden als Oxalate, Eisen und Tonerde als Hydroxyde. A. Mayer (Zsch. anal. Ch. 1897, 159) schlägt statt Baryumoxalat äquivalente Lösungen von Chlorbaryum und Oxalsäure vor; er fällt zunächst aus einem Maßzylinder mit so viel Chlorbaryum aus, bis kein Niederschlag mehr entsteht, und setzt dann die dem verbrauchten Chlorbaryum entsprechende Menge Oxalsäure hinzu.

Gilbert[1]) fällt das Kalium aus seinen Lösungen mit überschüssigem essigsauren Kobaltoxydul und Natriumnitrit als Kaliumnatriumkobaltnitrit, wäscht den Niederschlag mit dem Kobaltreagens (Auflösung von 10 g krystallisiertem essigsauren Kobaltoxydul und 90 g reinem kalifreien Natriumnitrit in Wasser, Zufügen von 25 ccm Essigsäure [spez. Gew. 1,04] und Auffüllen zu 1 Liter) und verdrängt letzteres durch 80 proz. Alkohol. Der ausgewaschene Niederschlag wird nun entweder durch Erwärmen mit Salzsäure in Lösung gebracht oder bei 300° C. zersetzt und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Die so erhaltenen Lösungen werden dann wie gewöhnlich mit Platinchlorid oder Überchlorsäure weiter behandelt. — Diese Methode ist, so gute Resultate sie ergeben mag, zu zeitraubend, um in der Technik Eingang zu finden.

Neubauer (Zsch. anal. Ch. 1900, 481) empfiehlt zur Kalibestimmung folgende Arbeitsweise: 25 ccm (= 0,5 g) der wie gewöhnlich hergestellten wässerigen Lösung des Kalisalzes werden mit einem kleinen Überschuß von Platinchlorid unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure in einer geräumigen Porzellanschale auf dem Wasserbade nicht zu stark eingedampft. Nach dem Erkalten wird die Masse mit etwa 1 ccm Wasser durchfeuchtet, mit einem breiten Glasstabe tüchtig zerrieben, und dies Zerreiben nach jedesmaligem Zusatz von 10 ccm Alkohol (93 bis 96 Vol.-Proz.) 3 mal wiederholt. Die Schale bleibt nun $^1/_2$ Stunde

[1]) Inaugural-Dissertation, Tübingen 1898: Die Bestimmung des Kaliums nach quantitativer Abscheidung desselben als Kaliumnatriumkobaltnitrit.

lang bedeckt stehen; während dieser Zeit reibt man den Niederschlag noch einige Male durch, filtriert dann durch einen mit Asbest ausgekleideten Goochschen Tiegel und wäscht in der Schale gründlich mit Alkohol aus. Nachdem nun die ganze Salzmasse mit Alkohl in den Tiegel gespült ist, verdrängt man den Rest von Alkohol mit etwas Äther und schließlich letzteren durch angesaugte Luft. Darauf leitet man durch einen durchbohrten Deckel Leuchtgas in den erhitzten Tiegel, bis das Kaliumplatinchlorid reduziert ist, wozu etwa $^1/_2$ Stunde erforderlich ist. Nach dem Erkalten des Tiegels durchfeuchtet man seinen Inhalt mit kaltem Wasser, saugt alsdann etwa 15 mal heißes Wasser durch, füllt den Tiegel mit 5 proz. Salpetersäure und läßt dieselbe, ohne zu saugen, bei entsprechender Nachfüllung $^1/_2$ Stunde lang einwirken. Dann saugt man die Säure ab, wäscht mit heißem Wasser, trocknet, glüht und wägt das Platin. Durch Multiplikation mit 0,48108 erhält man die entsprechende Menge Kali (K_2O). — Auch diese Arbeitsweise dürfte als zu umständlich trotz ihrer unbestreitbaren Vorzüge nicht imstande sein, die sonst in der Kaliindustrie üblichen Bestimmungsmethoden zu verdrängen.

Spezieller Teil.

I. Staßfurter Salze.

A. Rohsalze.

Carnallit (Gemenge von Carnallit, Steinsalz und Kieserit), **Bergkieserit** (Gemenge von Carnallit und Kieserit), **Kainit** (Gemenge von Kainit und Steinsalz), **Sylvinit** (Gemenge von Sylvin und Steinsalz), **Hartsalz** (Gemenge von Sylvin, Steinsalz und Kieserit).

Bei der Untersuchung der Rohsalze empfiehlt es sich, eine möglichst große Probe in Arbeit zu nehmen.

Kalibestimmung nach der Platinmethode. In den Staßfurter Laboratorien wägt man nach Prechts Vorschlag mit Vorliebe solche Mengen der zu untersuchenden Salze ab, daß ein Berechnen des Gehalts an Chlorkalium bezw. Kaliumsulfat aus dem Gewicht des Kaliumplatinchloridniederschlages nicht nötig ist. 1 mg Kaliumplatinchlorid soll 0,1 Proz. an Chlorkalium bezw. Kaliumsulfat anzeigen. Unter Zugrundelegung der Faktoren zur Berechnung des Gehalts an Chlorkalium, Kaliumsulfat bezw. Kali aus dem gefundenen Kaliumplatinchlorid mit

0,3056, 0,3571 bezw. 0,1931 nehme man Multipla dieser Zahlen als abzuwägende Menge, je nachdem der Gehalt in Prozenten Chlorkalium oder Kaliumsulfat angegeben werden soll. Man hat dabei noch den Vorteil, mit der Menge des Zusatzes an Platinchlorid nicht wechseln zu müssen, ganz gleich, ob auf Chlorkalium- oder Kaliumsulfatgehalt berechnet werden soll.

Der Gang der Untersuchung der Kalirohsalze auf Kali ist folgender: 30,56 g[1]) Carnallit oder Bergkieserit bezw. 35,71 g Kainit, Sylvinit oder Hartsalz werden im 500 ccm-Kolben mit etwa 300 ccm Wasser unter Zusatz von 15 ccm konzentrierter Salzsäure[2]) kochend gelöst und nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt. 50 ccm der Lösung bezw. des Filtrats werden im 200 ccm-Kolben mit Chlorbaryum — wie auf S. 543 ausführlich beschrieben ist — ausgefällt, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt und 20 ccm des Filtrats (= 0,3056 bezw. 0,3571 g Substanz) in einer flachen Porzellanschale von etwa 10 cm Durchmesser nach Zusatz einer genügenden Menge Platinchloridlösung[3]) auf dem Wasserbade unter häufigem Umschwenken soweit eingedampft, bis daß der Rückstand syrupdick ist und keine Salzsäure mehr entweichen läßt. Beim Erkalten erstarrt dann die Masse zu einem Krystallkuchen. Eine Bildung von größeren Krystallen von Natriumplatinchlorid ist nach Möglichkeit zu vermeiden, da hierdurch die Leichtigkeit des Auswaschens leidet. Der Rückstand wird mit einem unten verbreiterten Glasstabe zuerst ohne Zusatz von Alkohol zerdrückt, dann mit etwa 20 ccm Alkohol tüchtig zerrieben und durchgerührt und die Waschflüssigkeit durch ein bei 120—130° bis zur Gewichtskonstanz — wozu ungefähr 1 Stunde nötig ist — getrocknetes, warm gewogenes und vorher mit Alkohol angefeuchtetes Filter[4]) filtriert, wobei Sorge zu tragen ist, daß die Flüssigkeit den Rand des Filters nicht berührt. Ein noch 2—3 mal wieder-

[1]) Für gewöhnlich und wenn die Probe fein zerrieben ist, genügen 7,640 g bezw. 8,9275 g zur Analyse. Man löst im 500 ccm-Kolben unter Zusatz von Salzsäure kochend und fällt die Schwefelsäure, wie unten beschrieben, aus; 20 ccm des Filtrates werden zum Eindampfen verwendet.

[2]) Es macht keinen Unterschied, ob die Rohsalze in reinem oder salzsäurehaltigem Wasser gelöst werden. Da aber der Lösung vor dem Ausfällen der Schwefelsäure doch Salzsäure zugesetzt werden muß, so liegt kein Grund vor, die Salzsänre erst nach dem Lösen zuzufügen.

[3]) Man verwendet in der Regel eine Lösung, welche in 10 ccm 1 g Platin enthält. Für die obigen Mengen würden 6 ccm mehr als genügend sein. Dieser Überschuß ist aber des leichteren Auswaschens wegen zu empfehlen.

[4]) Da einige Filtersorten nach dem Befeuchten mit Alkohol und nachherigem Trocknen an Gewicht zunehmen (2—5 mg das Filter), so ist es zu empfehlen, mit Alkohol durchfeuchtete Filter zu trocknen und zu wägen.

holtes Durchrühren des Niederschlages genügt zum vollständigen Wegwaschen der löslichen Platindoppelsalze. Noch schneller wird dies Ziel erreicht, wenn beim zweiten Aufguß von Alkohol die Schale mit Inhalt auf dem Wasserbade soweit erwärmt wird, daß der Alkohol beinahe siedet. Ein Minderbefund von Kaliumplatinchlorid ist dabei nicht zu befürchten, da durch die erste kalte Dekantation der bei weitem größte Teil der Stoffe entfernt ist, welche ein Lösen von Kaliumplatinchlorid in heißem Alkohol befördern könnten. Der ausgewaschene Niederschlag wird nun auf das Filter gespült, nach möglichst vollständigem Absaugen des Alkohols und Abpressen zwischen Filtrierpapier bei 120—130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet — wozu in der Regel 20 Minuten genügen — und warm gewogen.

Man faltet vor dem Trocknen das Filter zweckmäßig in der Weise zusammen, wie Fig. 128 und 129 in Vorder- und Rückansicht zeigen. Es wird dadurch ein Herausfallen des Niederschlages vermieden. — 1 mg Kaliumplatinchlorid entspricht 0,1 Proz. Chlorkalium bezw. Kaliumsulfat.

Fig. 128.

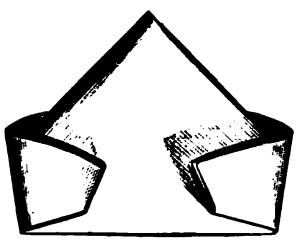
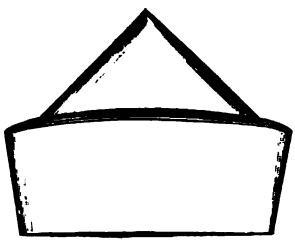


Fig. 129.



Kalibestimmung nach der Überchlorsäuremethode. 13,455 g Carnallit oder Bergkieserit bezw. 15,7225 g Kainit, Sylvinit oder Hartsalz werden mit etwa 300 ccm Wasser unter Zusatz von 15 ccm konzentrierter Salzsäure in einem 500 ccm-Kolben zum Sieden erhitzt und, wie bekannt, mit Chlorbaryum ausgefällt. Hierbei ist ein geringer Überschuß von Chlorbaryum für die Genauigkeit des Resultates ohne nachteiligen Einfluß, da Chlorbaryum durch Überchlorsäure in Baryumperchlorat übergeführt wird und letzteres in Alkohol leicht löslich ist. Zum Ausfällen der Schwefelsäure sind etwa erforderlich: für Carnallit 24—40 ccm, für Kainit 65—80 ccm Normal-Chlorbaryumlösung (122 g $BaCl_2 . 2H_2O$ und 50 ccm konzentrierter Salzsäure auf 1 Liter). Nach dem Abkühlen des Kolbeninhaltes füllt man bis zur Marke auf und filtriert durch ein doppeltes, ungenäßtes Faltenfilter von etwa 18 cm Durchmesser. Vom Filtrat werden 20 ccm (= 0,5382 bezw. 0,6289 g

Substanz) in einer flachen, dunkelblau glasierten Porzellanschale[1]) von 10 cm Durchmesser mit 5 ccm Überchlorsäure[2]) von 1,125 spez. Gew. auf dem Wasserbade so weit eingedampft, bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden ist und sich weiße Nebel von Überchlorsäure entwickeln. Den Abdampfrückstand übergießt man nach dem Erkalten mit etwa 20 ccm 96 proz. Alkohol und zerreibt sorgfältig. Nach kurzem Absitzenlassen filtriert man die über dem Kaliumperchlorat stehende Flüssigkeit durch ein (wie bei der Platinmethode behandeltes) Filter oder durch einen Goochschen Tiegel. Man wiederholt das Zerreiben des Kaliumperchlorats noch 2 mal, jedoch nicht mit reinem 96 proz. Alkohol, sondern mit solchem, dem 0,2 Proz. Überchlorsäure zugesetzt sind. Den Rückstand spült man dann aufs Filter bezw. in den Tiegel und wäscht mit Überchlorsäurealkohol nach. Zuletzt spritzt man zur Verdrängung der Überchlorsäure das Filter und den darauf befindlichen Niederschlag mit möglichst wenig reinem 96 proz. Alkohol ab, trocknet und wägt wie bei der Platinmethode.

Auch hier entspricht 1 mg Kaliumperchlorat 0,1 Proz. Chlorkalium bezw. Kaliumsulfat.

Bestimmung des Chlormagnesiums (Zsch. anal. Chem. 1879, 438). Bekanntlich ist das Chlormagnesium aus Carnallit leicht mit Alkohol auszuziehen, während dies beim Kainit nicht möglich ist. Hierauf ist ein einfaches Verfahren begründet, welches das Kalisyndikat zur Unterscheidung der nichtcarnallitischen Rohsalze — Gruppe III — und Carnallitsalze — Gruppe IV — zur Anwendung bringt:

10 g des fein zerriebenen Rohsalzes werden in einem etwa 250 ccm fassenden Kolben mit 100 ccm 96 proz. Alkohol 10 Minuten lang tüchtig geschüttelt und 10 oder 20 ccm des alkoholischen Filtrats mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung titriert. Diejenigen Salze, welche mehr als 6 Proz. in Alkohol lösliches Chlor enthalten, werden der Gruppe IV, die mit 6 und weniger Proz. der Gruppe III zugerechnet.

Bestimmung des Gesamtmagnesiums (ebend.). Eine sehr genaue, von Precht. in die Praxis eingeführte Bestimmungsweise von Magnesiumsalzen (auch im Kieserit) ist die folgende: 10 g fein zerriebenen Rohsalzes werden in einem etwa bis zu 2 Dritteln mit Wasser gefüllten 500 ccm-Kolben nicht unter 1 Stunde gekocht. Die Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit 50—60 ccm Doppelt-Normalkalilauge und bei hohem Kalkgehalt mit 20 ccm einer Lösung (1 : 10) von neutralem Kaliumoxalat versetzt, der Kolben bis zur Marke aufgefüllt und die

---

[1]) Zu beziehen von Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin.

[2]) Überchlorsäure von 1,125 spez. Gew. ist im Handel zu haben und auf Wunsch auch vom Salzbergwerk Neustaßfurt bei Löderburg zu beziehen.

Flüssigkeit nach $^1/_4$ Stunde filtriert. 50 ccm des Filtrats werden sodann mit $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure zurücktitriert. Zu dem gefundenen Gehalt an Magnesiumsulfat sind 0,2 Proz. hinzuzuaddieren.

Maßanalytische Bestimmung der Schwefelsäure. Die von Wolf Müller (Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1587) und später in Gemeinschaft mit K. Dürkes (Zsch. anal. Chem. 1903, 477) ausgearbeitete Methode zur Titration der Schwefelsäure mittels Benzidinchlorhydrates ist auch bei der Untersuchung der Kalisalze mit gutem Erfolge anzuwenden. Die Bestimmungen sind zuverlässig und schnell und leicht auszuführen. (Vgl. darüber oben S. 281 f.)

Vollständige Analyse der Rohsalze.

Man löst 100 g Salz unter Kochen in etwa 500 ccm Wasser, filtriert die Lösung, wäscht aus und füllt das Filtrat zu 1 l auf. Ein Teil der Flüssigkeit wird zur Bestimmung der Schwefelsäure und ein anderer zur Kalk- und Magnesiabestimmung benutzt. Behufs Bestimmung der Chloralkalien fällt man aus 100 ccm der vorhandenen Lösung (= 10 g Substanz), nachdem die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt ist, die Schwefelsäure mit Chlorbaryum in einem 500 ccm-Kolben vollständig aus, ohne einen Überschuß des Fällungsmittels anzuwenden. Von der bis zur Marke aufgefüllten Flüssigkeit werden 50 ccm (= 1 g Substanz) zur Trockne verdampft, um die Salzsäure zu entfernen, und darauf wird das Chlormagnesium durch Glühen mittels Oxalsäure zerlegt. Nach dem Glühen befeuchtet man den Rückstand mit wenig Ammoniumkarbonat, um den gebildeten Ätzkalk in Calciumkarbonat überzuführen. Die von Kalk und Magnesia vollständig befreiten Chloralkalien werden gewogen. Das in ihnen enthaltene Chlorkalium wird mit Platinchlorid oder Überchlorsäure, wie bekannt, bestimmt. Nach Abzug dieser Menge von den Gesamtchloralkalien ergibt sich der Gehalt an Chlornatrium. Die in Wasser unlöslichen Bestandteile der Rohsalze werden in der Weise bestimmt, daß 10 g Salz mit heißem Wasser behandelt und die ungelöst bleibenden Stoffe auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen werden. Zur Wasserbestimmung werden 10 g im Platintiegel mit einer gewogenen Schicht ausgeglühten Bleioxyds bedeckt und bei aufgelegtem Deckel 10 Minuten über kleiner Flamme bei dunkler Rotglut erhitzt. Der Glühverlust gibt den Wassergehalt an; oder man glüht 10 g, bestimmt den Gewichtsverlust, löst die geglühte Masse in Wasser und titriert den Chlorgehalt, um zu bestimmen, wie viel Chlormagnesium beim Glühen zersetzt wurde. Die Differenz des Chlorgehaltes in der ungeglühten und geglühten Probe wird unter Berücksichtigung der Aufnahme an Sauerstoff von dem Glühverlust in Abzug gebracht; der Rest ist Wasser.

Die Berechnung der Salze beim Kainit wird in der Weise ausgeführt, daß von der Gesamtmenge der gelösten Schwefelsäure zunächst diejenige Menge Schwefelsäure in Abzug gebracht wird, welche der gefundenen Calciummenge entspricht. Der Rest der Schwefelsäure wird in zwei Teile geteilt, um danach den Gehalt an Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat nach molekularen Verhältnissen, wie diese Salze im Kainit und Schönit vorhanden sind, zu berechnen. Bleibt Kalium übrig, so ist solches als Chlorkalium vorhanden. Das nicht an Schwefelsäure gebundene Magnesium ist ebenfalls auf Chlormagnesium zu berechnen. Bei dieser Berechnung ergibt sich, wie viel Kalium einerseits als Kainit ($K_2SO_4 . MgSO_4 . MgCl_2 . 6\,H_2O$) und als Schönit ($K_2SO_4 . MgSO_4 . 6\,H_2O$) und andererseits als Chlorkalium vorhanden ist. Das Natrium wird als Chlornatrium angegeben. — Im Hartsalz, dessen Wassergehalt (bis 5 Proz.), mit dem des Kainits verglichen, nur etwa $^1/_3$ desselben beträgt, ist das Kalium als Chlorkalium zu berechnen. Bei einer Verunreinigung mit Langbeinit ($K_2SO_4 . 2\,MgSO_4$) wären Magnesia und etwa vorhandener Kalk an Schwefelsäure zu binden und ein Mehrgehalt an Schwefelsäure mit Kalium als Kaliumsulfat anzugeben. Handelt es sich um die Untersuchung und Erkennung komplizierter Salzgemische, so führt eine Bestimmung der einzelnen Bestandteile ohne weiteres nicht zum Ziel. In einem solchen Falle ist zunächst das in Alkohol lösliche Chlormagnesium (s. S. 537) zu ermitteln und hieraus der Gehalt an Carnallit zu berechnen. Ferner ist eine Trennung nach dem spez. Gewicht vorzunehmen, welche nach der bekannten Schwimmmethode mittels Bromoform ausgeführt wird. Werden nun in den nach verschiedenem spez. Gewicht gesonderten Salzpartien die einzelnen Bestandteile ermittelt, so ist es möglich, hieraus die Zusammensetzung des Gemisches nach den verschiedenen Salzen zu berechnen. Die Trennung nach dem spez. Gewicht wird derartig ausgeführt, daß das Salzgemisch in ziemlich fein zerriebenem Zustande mit einer so gewählten Mischung von Benzol und Bromoform übergossen wird, daß die ganze Masse am Boden des Gefäßes liegen bleibt. Beim stufenweisen Steigern des spez. Gewichtes steigen die leichteren Partien in die Höhe und können abgeschöpft werden.

B. Zwischenprodukte der Fabrikation.

Die Untersuchung der bei der Verarbeitung der Rohsalze auf konzentrierte Kalisalze auftretenden Zwischenprodukte, Laugen, Rückstände u. s. w. wird analog den für die Analyse der Rohsalze gegebenen Vorschriften vorgenommen. Enthalten diese Produkte wenig Kali und viel Chlornatrium, so ist die Finkenersche Methode mit Vorteil anzuwenden, indem die kalisalzhaltige Lösung ohne vorherige Abscheidung der Schwefel-

säure mit einer nur zur Fällung des Kalis ausreichenden Menge Platinchlorid versetzt wird und nach dem Auswaschen des Verdampfungsrückstandes eine Reduktion des Kaliumplatinchlorids und Wägung des Platins stattfindet.

C. Fabrikationsprodukte.

1. Chlorkalium.

a) Platinmethode. 7,640 g der fein zerriebenen Probe werden zu 500 ccm aufgelöst. Bei Salzen, die mehr als 0,5 Proz. Schwefelsäure (SO_3) enthalten, ist eine vorherige Umwandlung der Sulfate in die entsprechenden Chlorverbindungen durch Ausfällen mit salzsäurehaltiger Chlorbaryumlösung erforderlich. 20 ccm (= 0,3056 g Salz) der Lösung bezw. des Filtrats werden mit 5 ccm Platinchloridlösung eingedampft. Das Verdampfen kann ohne Gefahr bis zur Trockne fortgesetzt werden (Unterschied gegen Rohsalze), da neben Kaliumplatinchlorid der Hauptmenge nach nur noch Natriumplatinchlorid vorhanden ist, welches bekanntlich in entwässertem Zustande durch Alkohol leichter gelöst wird als in wasserhaltigem.

Die weitere Verarbeitung des Rückstandes geschieht in derselben Weise, wie bei den Rohsalzen beschrieben ist. Eine Anwendung von heißem Alkohol zum Auswaschen ist auch hier sehr zu empfehlen. 1 mg Kaliumplatinchlorid entspricht 0,1 Proz. Chlorkalium.

b) Überchlorsäuremethode. 13,455 g der fein zerriebenen Probe werden unter Zusatz von 3—4 ccm salzsäurehaltiger Chlorbaryumlösung (122 g $BaCl_2 . 2 H_2O$ mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure zu 1000 ccm aufgefüllt) zu 500 ccm aufgelöst. 20 ccm (= 0,5382 g Salz) des Filtrats werden mit der $1^1/_2$fachen Menge der zur Zersetzung aller Salze nötigen Überchlorsäure auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand, wie bei „Rohsalze" angegeben, behandelt. 1 mg Kaliumperchlorat entspricht 0,1 Proz. Chlorkalium.

Bestimmung des Chlornatriums in hochprozentigem Chlorkalium. Die hier folgende Bestimmungsmethode des Chlornatriums ist nur bei der Untersuchung von 95—99 proz. Chlorkalium zu verwenden. Sie ist eine Abänderung der von Röttger und Precht (Ber. chem. Ges. 1885, 2076) empfohlenen Methode und beruht auf der höheren Löslichkeit des Chlornatriums in Alkohol gegenüber dem Chlorkalium. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die folgenden.

Bei 15° lösen sich in 100 Tl. Alkohol von

	90	92,5	95 Gew.-Proz.
an Chlornatrium	0,345	0,223	0,146 Tl.
an Chlorkalium	0,073	0,043	0,028 -

Nach der Röttger-Prechtschen Methode werden 20 g des fein zerriebenen Chlorkaliums in einem 110 ccm-Kolben mit etwa 80 ccm 90 proz. Alkohol $^1/_2$ Stunde lang tüchtig geschüttelt. Zur Ausfällung der vorhandenen Magnesiumsalze wird $^1/_2$ ccm einer 10 proz. Kaliumkarbonatlösung zugesetzt, nochmals tüchtig geschüttelt und mit 90 proz. Alkohol bis zur Marke aufgefüllt. 50 ccm (= 10 g Salz) der Lösung werden in einer Platinschale bis zur Trockne eingedampft, schwach geglüht, gewogen und durch Bestimmung des Chlorkaliums im Rückstand der Chlornatriumgehalt im ursprünglichen Salz indirekt festgestellt.

Um ein längeres Schütteln des Salzes mit 90 proz. Alkohol zu umgehen und gleichzeitig ein leichtes Lösen des Chlornatriums zu bewirken, verfährt man im Laboratorium des Kalisyndikats folgendermaßen:

12,5 g Chlorkalium werden in einem 255 ccm-Kolben mit 25 ccm Wasser, welche etwa 90 mg Kaliumkarbonat[1]) gelöst enthalten, kochend gelöst. Der heißen Lösung wird nun unter Umschwenken absoluter Alkohol zugesetzt, bis zur Marke aufgefüllt und tüchtig etwa 1 Minute geschüttelt. Von dem filtrierten Inhalte werden 100 ccm (= 5 g Salz) nach Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure (zur Neutralisation des gelösten Kaliumkarbonats) in einer Platin- oder Porzellanschale zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird schwach geglüht und gewogen. In diesem Gemisch von Chlorkalium und Chlornatrium wird entweder das Chlorkalium in bekannter Weise mittels Platinchlorid oder Überchlorsäure bestimmt und aus der Differenz das Chlornatrium berechnet, oder durch Titration mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung der Chlorgehalt festgestellt, woraus der Gehalt an Chlorkalium und Chlornatrium leicht zu berechnen ist.

Bestimmung von Chlormagnesium bezw. Magnesiumsalzen im Chlorkalium. Zur Feststellung des Gehaltes an Magnesiumsalzen bezw. Chlormagnesium im Chlorkalium werden 25 g Salz in einem 500 ccm-Kolben aufgelöst und mit 10 ccm Doppelt-Normalkalilauge versetzt. Nachdem der Kolben bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt und die Flüssigkeit filtriert ist, titriert man 50 ccm des Filtrats mit $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure. Die in Lösung bleibenden Calciumverbindungen beeinflussen das Resultat nicht.

Auch die Fällung der Magnesiumsalze mittels Calciumsaccharats, wobei sich nicht Magnesiumsaccharat, sondern Magnesia bildet, kann, wie es auf dem Salzbergwerk Neustaßfurt geschieht, zur Gehaltsfeststellung benutzt werden. Man verfährt wie folgt:

---

[1]) Ein größerer Überschuß von Kaliumkarbonat kann ein teilweises Wiederausscheiden des gelösten Chlornatriums zur Folge haben.

25 g Salz werden mit 150—200 ccm Wasser in einen 250 ccm-Kolben gespült, mit 25 ccm einer eingestellten Calciumsaccharatlösung versetzt und der Kolben nach gehörigem Umschütteln auf 250 ccm aufgefüllt. Der entstandene voluminöse Niederschlag von Magnesia wird nach einiger Zeit durch ein Faltenfilter filtriert und vom Filtrat 50 ccm mit $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure unter Benutzung von Phenolphtalein als Indikator titriert.

Die Bereitung der Calciumsaccharatlösung geschieht am besten nach folgender Vorschrift: 450 g Ätzkalk und 450 g Zucker werden in 7 Liter Wasser gelöst. Nach $^1/_2$ stündigem tüchtigen Schütteln läßt man den entstandenen Niederschlag während 2—3 Wochen absitzen, filtriert dann die Lösung und versetzt sie mit weiteren 450 g Zucker. Die Lösung wird zweckmäßig bei Luftabschluß aufbewahrt und benutzt.

Bestimmung von Wasser im Chlorkalium. Man verfährt, wie bei der Wasserbestimmung in den Rohsalzen beschrieben ist, mit dem Unterschied, daß nur bei chlormagnesiumreichen Salzen eine Überschichtung derselben mit Bleioxyd vorgenommen werden muß.

Bestimmung des Unlöslichen im Chlorkalium. Zur Feststellung der im Wasser unlöslichen Bestandteile des Chlorkaliums werden 10 g mit heißem Wasser gelöst und der Rückstand auf einem gewogenen Filter gesammelt.

Die Bestimmung von Kalk und Schwefelsäure wird in bekannter Weise ausgeführt.

2. Schwefelsaures Kali.

Allgemeine Bemerkungen über die Untersuchung von Kalisalzen mit hohem Schwefelsäuregehalt. Bei der Bestimmung des Kalis in Verbindungen mit hohem Schwefelsäuregehalt liegt, falls das Kali in Form von Kaliumplatinchlorid oder Kaliumperchlorat abgeschieden werden soll, der Schwerpunkt des ganzen Untersuchungsganges in der Abscheidung der Schwefelsäure mittels Chlorbaryumlösung. Bei der Platinmethode ist ein kleiner Rest (etwa 0,5 Proz. SO_3) nicht ausgefällter Schwefelsäure ohne nachteilige Wirkung, während — wie bereits bemerkt — ein Überschuß von Chlorbaryum wegen der Zersetzung des Baryumplatinchlorids durch Alkohol unter allen Umständen zu vermeiden ist. Bei der Überchlorsäuremethode hingegen ist ein kleiner Überschuß von Chlorbaryum ohne Einfluß auf das Analysenergebnis. Die Bedenken, welche gegen das in der Staßfurter Kaliindustrie gebräuchliche Verfahren der Ausfällung der Schwefelsäure mittels Chlorbaryum geltend gemacht werden, sind nicht berechtigt. Bei einiger Übung und Innehalten der weiter unten gegebenen Vorschrift ist es ein leichtes, ein genaues Abscheiden der Schwefelsäure

herbeizuführen und richtige Ergebnisse zu erzielen. Um ein Niederreißen von Kali durch Baryumsulfat möglichst zu vermeiden, geschieht die Ausfällung in stark salzsaurer Lösung[1]). Abweichend hiervon wird im Laboratorium der Konsolidierten Alkaliwerke zu Westeregeln bei der Untersuchung von Rohsalzen eine Umwandlung der Sulfate in die entsprechenden Chloride in neutraler Lösung vorgenommen, indem z. B. 10 g Carnallit in einem 250 ccm-Kolben mit etwa 150 ccm Wasser über einer kleinen Flamme zum Kochen gebracht und aus einer darüber hängenden Bürette mit einer neutralen Lösung von 127 g $BaCl_2, 2H_2O$ im Liter (1 ccm = 50 mg SO_4) ausgefällt wird. Die Benutzung dieser neutralen Lösung hat den Vorteil, daß man ein direktes Merkmal zur Erkennung des Punktes hat, wann sämtliche Schwefelsäure ausgefällt ist. Tritt dieser Zeitpunkt ein, so wird die Wandung der hochsteigenden Dampfblasen, welche bislang durchscheinend waren, plötzlich undurchsichtig. Zur Vorsicht setzt man noch einige Tropfen Chlorbaryumlösung mehr hinzu. Nach dem Abkühlen wird nur bis zur Marke aufgefüllt. Der Fehler, welcher durch Nichtbeachtung des Volumens von Baryumsulfat entsteht und der entgegengesetzt wirkende, welcher aus der Fällung in neutraler Lösung hervorgeht, heben sich auf.

Schwefelsaures Kali und schwefelsaure Kalimagnesia.

a) Platinmethode. 8,9275 g der fein zerriebenen Probe werden in einem 500 ccm-Kolben unter Zusatz von 20 ccm konzentrierter Salzsäure mit etwa 350 ccm Wasser kochend gelöst. In die im Kochen zu haltende Salzlösung läßt man aus einer Glashahnbürette Chlorbaryumlösung tropfenweise zufließen. Die Anzahl der zur Ausfällung der Schwefelsäure nötigen Kubikzentimeter Chlorbaryumlösung ist annähernd aus der Art des zu untersuchenden Kalisalzes vorher zu bestimmen, so daß die größte Menge Chlorbaryum ohne Prüfung zugesetzt werden kann. Die letzten Kubikzentimeter läßt man vorsichtig zutröpfeln und prüft von Zeit zu Zeit, wie weit die Ausfällung vorgeschritten ist. Ob die Schwefelsäure gefällt ist, erkennt man mit großer Schärfe daran, daß ein Körnchen Chlorbaryum in der durch Absetzen des Baryumsulfatniederschlages geklärten Flüssigkeit keine Trübung erzeugt. Ist Schwefelsäure auch nur in ganz geringer Menge noch vorhanden, so bewirkt das hineinfallende Körnchen eine deutlich erkennbare Trübung, welche sich wie ein Schleier von oben nach unten durch die Flüssigkeit zieht. Ein etwaiger Überschuß an Chlorbaryum ist durch einige Tropfen Schwefelsäure zu entfernen. Nach beendeter Ausfällung und Erkalten der Lösung

[1]) 122 g $BaCl_2, 2H_2O$ mit 50 ccm konz. Salzsäure zu 1000 ccm aufgefüllt. Man achte auf eine etwaige Verunreinigung des Chlorbaryums durch Kalisalze.

wird der Kolben bis zur Marke aufgefüllt und 20 ccm (= 0,3571 g Salz) der filtrierten Lösung wie gewöhnlich mit 5 ccm Platinchloridlösung (1 : 10) weiter behandelt. 1 mg Kaliumplatinchlorid entspricht 0,1 Proz. Kaliumsulfat. Zu dem gefundenen Gehalt an Kaliumsulfat sind bei schwefelsaurem Kali (90—97 Proz.) 0,3 Proz. hinzuzuaddieren, während bei schwefelsaurer Kalimagnesia eine Korrektion nicht erforderlich ist.

b) Überchlorsäuremethode. 15,7225 g Salz werden in einem Literkolben unter Zusatz von 30 ccm konzentrierter Salzsäure mit etwa 700 ccm Wasser kochend gelöst. (Ein 500 ccm-Kolben würde für den bedeutenden Baryumsulfatniederschlag nicht geräumig genug sein.) Die weitere Behandlung ist dieselbe, wie unter a) angegeben, mit dem Unterschiede, daß ein geringer Überschuß von Chlorbaryum angewandt werden kann und daß anstatt 20 ccm des Filtrats 40 ccm (= 0,6289 g Salz) mit der genügenden Menge Überchlorsäure einzudampfen sind. 1 mg Kaliumperchlorat entspricht 0,1 Proz. Kaliumsulfat. Zu dem gefundenen Gehalt sind, wie unter a), 0,3 Proz. hinzuzuaddieren.

Die Nebenbestandteile des schwefelsauren Kalis bezw. der schwefelsauren Kalimagnesia (Magnesia, Kalk, Natron, Schwefelsäure, Chlor, Wasser und Unlösliches) werden in bekannter Weise bestimmt.

3. Kalidüngesalze.

Die Untersuchung der Kalidüngesalze unterscheidet sich nur unwesentlich von der des schwefelsauren Kalis. Je nachdem der Kaligehalt als Chlorkalium oder als Kaliumsulfat angegeben werden soll, werden entweder 15,280 g (für Chlorkalium) oder 17,855 g (für Kaliumsulfat) in Arbeit genommen, wenn das Kali als Kaliumplatinchlorid abgeschieden werden soll. Wird Überchlorsäure vorgezogen, so werden die Mengenverhältnisse entsprechend geändert. Da die Kalidüngesalze häufig einen großen Teil von in Salzsäure unlöslichen Bestandteilen enthalten, welche den Endpunkt beim Ausfällen der Schwefelsäure schwer erkennen lassen, ist es ratsam, die salzsaure Lösung der Düngesalze vor dem Ausfällen zu filtrieren. Man verfährt demnach (bei Anwendung der Platinmethode) folgendermaßen:

15,280 g bezw. 17,855 g der Probe werden in einem 500 ccm-Kolben unter Zusatz von 10 ccm konzentrierter Salzsäure in Wasser gelöst, zu 500 ccm aufgefüllt, geschüttelt, filtriert und 250 ccm (= 7,640 g bezw. 8,9275 g Salz) des Filtrats in einem 500 ccm-Kolben in bekannter Weise mit Chlorbaryum ausgefällt, bis zur Marke aufgefüllt, geschüttelt, filtriert und 20 ccm des Filtrats mit 6 ccm Platinchloridlösung (1 : 10) eingedampft. Eine Addition zu dem gefundenen Gehalt an Chlorkalium bezw. Kaliumsulfat ist nicht erforderlich.

Die Feststellung der übrigen Bestandteile der Kalidüngesalze geschieht in der mehrfach erwähnten Weise. Bei der Bestimmung des Wassergehaltes ist auf einen eventuellen hohen Chlormagnesiumgehalt Rücksicht zu nehmen.

II. Kalisalpeter.

A. Rohstoffe.

1. Chilisalpeter.

Die Analyse desselben ist S. 306 ff. behandelt.

2. Chlorkalium.

Zur Darstellung von Kalisalpeter wird Chlorkalium mit einem Mindestgehalt von 80 Proz. und einem Höchstgehalt von so viel Magnesiumsalzen, als 0,5 Proz. Chlormagnesium entspricht, verwandt. Über Untersuchung desselben s. S. 540 ff.

B. Zwischenprodukte.

Die Untersuchungsmethode der festen Zwischenprodukte des halbraffinierten Kalisalpeters ist dieselbe, wie die des Chilisalpeters, d. h. man bestimmt die Beimengungen: Wasser, Unlösliches, Chlornatrium, schwefelsaure Salze (selten oder nur in Spuren vorhanden), und der Rest wird als Kaliumnitrat berechnet.

Die Untersuchung der Salpeterlaugen ist etwas umständlicher und bezweckt hauptsächlich, festzustellen, ob die Laugen neutral sind, d. h. keinen einseitigen Überschuß an Natriumnitrat oder Chlorkalium enthalten. Zu dem Zwecke muß der Kali- und Salpetersäuregehalt bestimmt werden. Zur Kalibestimmung fälle man aus 20 ccm der Lauge in einem 250 ccm-Kolben die Schwefelsäure genau mit Chlorbaryum aus, fülle bis zur Marke auf und nehme 10 ccm des Filtrats zum Eindampfen mit der genügenden Menge Platinchloridlösung. Das gefundene Kali wird als Kaliumnitrat berechnet.

Der Salpetersäuregehalt wird nach einer der bekannten Methoden ermittelt (s. S. 309 ff.). Der Befund an Salpetersäure wird auf Kaliumnitrat berechnet. Aus dem gefundenen Kali- und Salpetersäuregehalt ist nun leicht festzustellen, ob in den Laugen ein Überschuß an Natriumnitrat oder Chlorkalium vorhanden ist.

Eine Jodbestimmung in den Laugen nehme man in der Weise vor, daß man zu 20 ccm Lauge im Scheidetrichter (ungefähr 200—250 ccm

Inhalt) etwa 20 ccm Schwefelkohlenstoff zusetzt, durch geringe Mengen rauchender Salpetersäure oder Schwefelsäure das Jod in Freiheit setzt und durch Schütteln von dem Schwefelkohlenstoff aufnehmen läßt. Letzterer wird mit Hülfe eines zweiten Scheidetrichters mit Wasser ausgewaschen und dann direkt mit $^1/_{10}$ Normalthiosulfatlösung titriert. Oder man fälle in 20 ccm Lauge das Jod durch Kupfersulfat als Kupferjodür, wasche letzteres mit heißem Wasser aus und bestimme das Jod durch Zersetzen mit Eisenoxydammoniakalaun und Schwefelsäure.

Das bei der Umsetzung von Chilisalpeter mit Chlorkalium entstehende Abfallsalz (Chlornatrium) enthält noch etwa 1—3 Proz. unzersetztes Chlorkalium und geringe Mengen Kaliumnitrat (0,25—0,75 Proz.), die sich durch Waschen nicht mehr entfernen lassen. Das Kali wird auf gewöhnliche Weise mit Platinchlorid bestimmt. Zur Salpetersäurebestimmung werden 50 g des Abfallsalzes zu 500 ccm aufgelöst und 50 ccm der Lösung (= 5 g Salz) weiter verarbeitet.

C. Endprodukt (Kalisalpeter).

Der raffinierte Kalisalpeter soll bis auf einen kleinen Chlorgehalt frei von allen Beimengungen sein. Der Chlornatriumgehalt wird gewöhnlich mit 0,003 Proz. garantiert. Der Feuchtigkeitsgehalt soll nicht über 0,25 Proz. betragen.

Die Prüfung des Kalisalpeters geschieht in folgender Weise:

Feuchtigkeit. 10 g Salpeter werden 2 Stunden lang bei 120—130° getrocknet.

Chlor. 100 g Salpeter werden in Wasser gelöst, mit Silberlösung gefällt, und der Niederschlag durch Wägung bestimmt, oder man vergleicht die entstandene Trübung mit einer solchen, die in einer Lösung von bekanntem Chlornatriumgehalt durch Titration mit Silberlösung hervorgerufen wird.

Die Feststellung einer Verunreinigung durch unlösliche Bestandteile, Sulfate, Kalk, Magnesia und Natron (mit antimonsaurem Kali) wird in üblicher Weise ausgeführt. Man nehme nicht unter 100 g Salpeter zu jeder Bestimmung.

Ein etwaiger Gehalt an Perchlorat (Garantie von 0,1—0,5 g Höchstgehalt) wird nach einer der beim Chilisalpeter angegebenen Methoden festgestellt (s. S. 320).

Zur Prüfung auf Kaliumchlorat werden 10 g fein gepulverten Salpeters in einem Porzellantiegel, der durch kaltes Wasser gekühlt wird, mit 20—25 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure gerührt. Die Säure muß fortwährend vollständig farblos erscheinen und darf durchaus keine gelbe Färbung annehmen.

Jod. Mitunter in ganz geringen Mengen vorhandene Jodverbindungen werden in England nach dem sogen. Vapour test nachgewiesen. 3 g der zu prüfenden Substanz werden in ein trockenes, absolut sauberes Reagensglas von 14—15 mm lichtem Durchmesser und 135—140 mm Länge eingefüllt. Etwa an den Wänden haften bleibende Substanz muß mit Filtrierpapier möglichst entfernt werden. 40 mm über der Substanz befindet sich der untere Rand des befeuchteten Testpapiers. Das Glas wird durch einen durchbohrten Gummistopfen geschlossen. Durch die Bohrung ist ein Glasstab geführt, an dessen Ende sich ein Häkchen aus Platindraht zur Aufnahme des Teststreifens befindet. Der Teststreifen ist 2 ccm lang und 1 cm breit, die obere Hälfte desselben wird mit einer Lösung von 1 Teil Glyzerin, chemisch rein, und 1 Teil Wasser befeuchtet. Das so vorgerichtete Testrohr wird bei 71—72° C. in das Wasserbad eingesetzt. Die Temperatur muß während der ganzen Dauer des Versuchs auf der erwähnten Höhe gehalten werden. Der Versuch wird beendet, wenn die verlangte Testbeständigkeitsdauer erreicht, oder die charakteristische Färbung der Reaktion am Testpapier eingetreten ist, d. h. ein schwach gelber Streifen an der Grenze des trockenen und feuchten Teiles des Papiers. Bei längerem Stehenlassen des Testrohres im Wasserbad geht die schwach gelbe Farbe allmählich in braun bis tiefbraun über.

Zu bemerken ist noch, daß das Wasserbad bis fast unter dem Deckel mit Wasser gefüllt sein muß.

III. Pottasche.

A. Rohstoffe.

1. Chlorkalium.

(Siehe unter I., C., S. 540 ff). Das aus Schlempekohle stammende Chlorkalium enthält noch größere Mengen von Sulfat und etwas Karbonat. Man bestimmt Kali, Chlor, Schwefelsäure und Alkalinität und berechnet daraus die einzelnen Bestandteile.

Auch bei dem aus Schlempekohle gewonnenen Sulfat, welches noch Chlorkalium, Kalium- und Natriumkarbonat enthält, werden die einzelnen Stoffe in gleicher Weise ermittelt, indem man Gesamtalkalinität, Schwefelsäure-, Chlor- und Kaligehalt feststellt, Chlor und Schwefelsäure als Chlorkalium und Kaliumsulfat berechnet und das in ihnen enthaltene Kali vom Gesamtkali in Abzug bringt, den Rest als Kaliumkarbonat und die Differenz zwischen der dem Kaliumkarbonat entsprechenden Alkalinität und der Gesamtalkalinität als Natriumkarbonat in Rechnung stellt.

2. Schlempekohle.

Bei der stark hygroskopischen Eigenschaft der Schlempekohle ist zum Zerreiben der Probe eine angewärmte Reibschale zu verwenden.

Feuchtigkeit. Man füllt etwa 6—10 g der gepulverten Probe in ein vorher gewogenes Filtertrockenglas, verschließt dasselbe, wägt genau aus und trocknet bei 140° C. bis zur Gewichtskonstanz.

Unlösliches. Zur Bestimmung des in Wasser Unlöslichen und des unorganischen Auslaugerückstandes wägt man 20 g der gepulverten Substanz auf einem Uhrglase schnell, aber genau ab, schüttet dieselbe vorsichtig in ein großes Becherglas oder eine tiefe Porzellanschale, worin etwa 150 ccm heißes Wasser befindlich, kocht auf und erhitzt unter häufigem Umschwenken noch 15 Minuten lang. Die entstandene Lösung filtriert man heiß durch ein vorher bei 130° C. getrocknetes und gewogenes Filter in einen 500 ccm Kolben, gibt nochmals etwa 120 ccm kochendheißes Wasser auf den Rückstand, kocht auf, gießt die Lösung ab, spült den Rückstand auf das Filter, wäscht ihn mit kochendem Wasser bis nahe zur Marke, bezw. bis das Filtrat anfängt trübe zu laufen, aus, trocknet Filter mit Rückstand bei 120° C., bringt heiß in den Filtertrockner, läßt im Exsikkator erkalten und wägt. Das Mehrgewicht ist das gesamte, in Wasser Unlösliche. Nachdem es gewogen, wird es vom Filter losgelöst, auf einer Seite einer großen Platinschale bis zur völligen Veraschung der kohligen Bestandteile mäßig geglüht und das Filter auf der anderen Seite der Schale für sich verascht. Der in der Schale verbliebene Glührückstand ist der unorganische Auslaugerückstand (Unorganisches), der Glühverlust das Organische.

Das erkaltete Filtrat (die Schlempekohlelösung) wird mit destilliertem Wasser genau zur Marke (500 ccm) aufgefüllt und dient, gut gemischt, zu allen weiteren Bestimmungen.

Alkalisalze. In vier mit kleinen Glasstäbchen versehenen und mit denselben gewogenen Porzellanschälchen werden je 25 ccm der vorstehenden Lösung (entsprechend je 1 g Schlempekohle) abgemessen, auf dem Wasserbade eingedampft und zuletzt mit den Glasstäbchen zur Trockne verrührt, schließlich noch einige Minuten unter Bedeckung mit einem vorher erwärmten Uhrglase über freier Flamme durchgeglüht und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen. Das Mehrgewicht sind die gesamten Alkalisalze, deren Menge sich aus dem Durchschnitt der vier Bestimmungen ergibt. Die so erhaltenen Glührückstände werden weiter benutzt zur Ermittelung der Alkalinität, des Chlorkaliums und des Gesamtkaliums.

Alkalinität und Chlorkalium. Der Inhalt des einen Schälchens (entsprechend 1 g Schlempekohle) wird mit kaltem Wasser gelöst,

in ein Becherglas gespült und mit Normal-Salpetersäure genau neutralisiert, unter Benutzung von Methylorange als Indikator. Die verbrauchten ccm multipliziert mit 6,915 ergeben die Prozente Alkalinität als K_2CO_3 berechnet.

Die neutralisierte Flüssigkeit wird zum Kochen erhitzt, um etwa auftretenden Cyanwasserstoff auszutreiben, und nach dem Erkalten unter Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromat-Lösung mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung titriert.

Die verbrauchten ccm Silberlösung multipliziert mit 0,7460 ergeben direkt die Prozente K Cl, mit 0,6915 multipliziert die diesen Prozenten K Cl entsprechenden Prozente K_2CO_3.

Kaliumsulfat und Schwefelkalium. a) Gesamt-Kaliumsulfat (aus dem gesamten Schwefelgehalte). 25 ccm des unter „Unlösliches" erhaltenen Filtrats (1 g Schlempekohle) werden in einem Becherglase mit etwa 75 ccm Wasser verdünnt, nach Zusatz von überschüssigem Bromwasser erhitzt und etwa $^1/_4$ Stunde lang im Kochen erhalten. Die Flüssigkeit muß dann noch überschüssiges Brom enthalten. Darauf wird mit Salzsäure übersättigt, so lange erhitzt, bis der Geruch nach Brom vollständig verschwunden ist, und Chlorbaryumlösung hinzugefügt, welche in einem Reagensrohr vorher zum Kochen erhitzt war. — Die erhaltenen mg $BaSO_4 \times 0{,}7468$ ergeben die Prozente K_2SO_4 (sämtliche Schwefelverbindungen als K_2SO_4 berechnet), die mg $BaSO_4 \times 0{,}5923$ die diesem Gesamt-Kaliumsulfat entsprechende Menge K_2CO_3.

b) Kaliumsulfat. Aus 25 ccm der unter „Unlösliches" erhaltenen Lösung (entsprechend 1 g Schlempekohle) wird nach Ansäuern mit Salzsäure (ohne vorherigen Bromzusatz) die Schwefelsäure in bekannter Weise gefällt. — Die erhaltenen mg $BaSO_4 \times 0{,}7468$ geben die Prozente des als Sulfat in der Schlempekohle enthaltenen Kaliumsulfats, die mg $BaSO_4 \times 0{,}5923$ die diesem K_2SO_4 entsprechende Menge K_2CO_3.

c) Berechnung des Schwefelkaliums. Zieht man von den nach a) erhaltenen mg $BaSO_4$ die nach b) erhaltenen mg $BaSO_4$ ab und multipliziert die Differenz mit 0,4727, so erhält man die Prozente K_2S, durch Multiplikation der Differenz mit 0,5923 die diesem K_2S entsprechenden Prozente K_2CO_3.

Kaliumphosphat. In 250 ccm des nach „Unlösliches" erhaltenen Filtrats (= 10 g Schlempekohle) wird nach Übersättigen derselben mit Salpetersäure und Zusatz von etwa 10 g Ammoniumnitrat die Phosphorsäure mittels Zusatzes einer Lösung von molybdänsaurem Ammon ausgeschieden und als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung gebracht. — Die erhaltenen mg $Mg_2P_2O_7 \times 0{,}1908$ ergeben die Prozente K_3PO_4, die Prozente $K_3PO_4 \times 0{,}9765$ die entsprechende Menge K_2CO_3.

Kaliumkarbonat. Der Glührückstand einer der unter „Alkalisalze“ erwähnten Kalzinierschälchen (die Alkalisalze aus 1 g Schlempekohle enthaltend) wird mit heißem Wasser in einen 100 ccm-Kolben gespült, mit Salzsäure angesäuert und mit so viel Chlorbaryumlösung versetzt, daß noch ein geringer Überschuß von K_2SO_4 vorhanden ist, das Filtrat also sicher frei von Baryt ist. Nach Zusatz der Chlorbaryumlösung wird 5 Minuten im Kochen erhalten und mindestens 3 Stunden stehen gelassen, dann zur Marke aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und durch ein trockenes Filter filtriert. Vom Filtrat werden 20 ccm (= 0,2 g Schlempekohle) in einem Porzellanschälchen mit 10 ccm einer 10 proz. Platinchloridlösung wie bekannt eingedampft und weiter behandelt. Die gefundenen mg $K_2PtCl_6 \times 0{,}1416$ ergeben die Prozente Gesamt-K_2CO_3. Von diesen Prozenten Gesamt-K_2CO_3 werden die den Prozentgehalten an KCl, Gesamt-K_2SO_4 und K_3PO_4 entsprechenden Mengen K_2CO_3 abgezogen. Der Rest ist der Prozentgehalt K_2CO_3, welcher in der Schlempekohle enthalten ist.

Berechnung des Natriumkarbonats. Addiert man zu dem Prozentgehalt an K_2CO_3 den für KCl, Gesamt-K_2SO_4 (nicht $K_2SO_4 + K_2S$, da in den gewogenen kalzinierten Alkalisalzen das K_2S bereits als K_2SO_4 enthalten ist) und K_3PO_4 und zieht die so erhaltene Summe (den Prozentgehalt an sämtlichen Kalisalzen) ab von dem unter „Alkalisalze“ ermittelten Prozentgehalt an Alkalisalzen, so ergibt die Differenz (Alkalisalze — Kalisalze) den Prozentgehalt an Na_2CO_3.

B. Zwischenprodukte.

Karbonisierte Lauge.

Vgl. unter Soda S. 436.

C. End- und Nebenprodukte.

1. Reinere Pottasche (96—98 Proz.).

Die zu untersuchende Probe wird möglichst schnell in einer vollständig trockenen, am zweckmässigsten eisernen Reibschale gleichmäßig gemischt, bezw. zerrieben, in trockene Gläser gefüllt und sofort fest verschlossen. Korkstopfen werden am besten durch heißes Paraffin luftdicht gemacht, da selbst unter Lackverschluß die Muster nach längerer Zeit etwas Feuchtigkeit anziehen.

Feuchtigkeit. Man erhitze 10 g der Probe in einem Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz.

Unlösliches (in Wasser). 10 g Pottasche werden in einem Becherglase gelöst und erwärmt, das Unlösliche auf einem kleinen Filter ab-

filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, eingeäschert und gewogen. Man kann auch das Unlösliche auf einem gewogenen Filter sammeln und bei 100° trocknen.

Chlorkalium. Zur Chlorbestimmung werden 2 g, bei sehr reiner Pottasche 10 g, in einem Becherglase vorsichtig mit Salpetersäure unter Zufügung eines Tropfens Methylorangelösung neutralisiert und mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung (Kaliumchromat als Indikator) titriert. Der Umschlag ist nur dann scharf, wenn die zu titrierende Lösung eher eine Spur alkalisch als sauer erscheint. Der richtige Punkt wird nach einiger Übung leicht getroffen.

Kaliumsulfat. 10 g Pottasche werden in Salzsäure gelöst, filtriert, zum Sieden erhitzt und in bekannter Weise mit Chlorbaryum weiter behandelt.

Kaliumsilikat. 5 g der Probe werden in Wasser gelöst und filtriert, das Filtrat mit Salzsäure sauer gemacht und in einer Platinschale zur staubigen Trockne eingedampft und zerrieben. Der Rückstand wird mit Salzsäure aufgenommen und erwärmt, dann mit Wasser verdünnt, die Kieselsäure abfiltriert und wie bekannt bestimmt.

Gesamtalkalinität. 5 g Pottasche werden genau abgewogen, in einem 500 ccm-Kolben gelöst und bis zur Marke aufgefüllt. 25 ccm = 0,25 g werden nun mit $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure unter Zusatz von 2 Tropfen Methylorangelösung (1 g Methylorange auf 1 l Wasser) in der Kälte titriert. Man kann den Punkt der Sättigung sehr scharf treffen, wenn man beim tropfenweisen Zusetzen der Schwefelsäure das eben beginnende Übergehen der gelben Lösung in ein etwas lebhafteres Rosa als Endpunkt der Reaktion ansieht. Die Titerschwefelsäure wird genau mit chemisch reiner Pottasche, welche völlig entwässert war, in derselben Weise eingestellt.

Natriumkarbonat. Die Bestimmung des Natriumkarbonatgehalts der Pottasche wird in der Weise ausgeführt, daß man die Karbonate durch Eindampfen mit Salzsäure mittels Chlorbaryum in die entsprechenden Chloride überführt und in diesen den Chlornatriumgehalt nach der auf S. 540 gegebenen Vorschrift feststellt.

Fresenius hat gelegentlich einer Untersuchung der vom Salzbergwerk Neustaßfurt fabrizierten Pottasche (96—98 Proz. mit 0,11 Proz. Na_2CO_3) auf Natriumkarbonat folgende Wege eingeschlagen:

a) 50 ccm Pottaschelösung, entsprechend 1 g Substanz, wurden mit Salzsäure angesäuert und die vorhandene Schwefelsäure mit einer berechneten Menge Chlorbaryum ausgefällt. Das Baryumsulfat wurde abfiltriert, ausgewaschen und das Filtrat in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft. Die Chloralkalien wurden nach schwachem Glühen gewogen. Hierauf wurde das Kali in bekannter Weise mit

Platinchlorid abgeschieden, das Kaliumplatinchlorid abfiltriert und ausgewaschen, das erhaltene Filtrat samt Waschflüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand im Wasserstoffstrome gelinde geglüht und mit Wasser ausgezogen. Die erhaltene Lösung wurde mit etwas Platinchlorid versetzt und noch eine kleine Menge Kaliumplatinchlorid abgeschieden. Filtrat und Waschwasser wurden wieder verdampft, der Rückstand reduziert, mit Wasser ausgezogen, die Lösung in einem Platinschälchen verdampft und das Chlornatrium nach schwachem Glühen gewogen. Dasselbe erwies sich als frei von Baryt. Die Reinheit der benutzten Reagentien wurde durch einen blinden Versuch bestätigt.

b) 10 g Pottasche wurden in Wasser gelöst, mit einer berechneten Menge chemisch reiner Weinsteinsäure neutralisiert und hierauf nochmals die gleiche Menge Weinsteinsäure unter Umrühren hinzugefügt. Nach einigem Stehen wurde der abgeschiedene Weinstein abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser vollständig ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden auf ein kleines Volumen eingedampft, der sich hierbei abscheidende Weinstein wurde nach kurzem Stehen abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und das erhaltene Filtrat in einer Platinschale zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde gelinde geglüht, in Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure gelöst, die Schwefelsäure vorsichtig mit Chlorbaryum ausgefällt und der überschüssige Baryt mit kohlensaurem Ammon entfernt. Filtrat samt Waschwasser wurden in einer Platinschale verdampft, der Rückstand schwach geglüht, in Wasser gelöst, mit Platinchlorid das Kali abgeschieden und im Filtrat das Natron wie bei Methode a) bestimmt.

Bei Berechnung der Analyse wird so verfahren, daß die vorhandene Schwefelsäure, Kieselsäure und das Chlor an Kali, bezw. Kalium gebunden werden und vorhandenes Natron als Natriumkarbonat berechnet wird. Die dem gefundenen Natriumkarbonat und Kaliumsilikat äquivalente Menge Kaliumkarbonat wird von der Gesamtalkalinität abgezogen und der Rest derselben als Kaliumkarbonat in Rechnung gestellt.

In der Fabrikpraxis wird (zur Kontrolle des Betriebes) bei Feststellung der Alkalinität einer Pottasche direkt eine Menge von 2,5 g mit Schwefelsäure titriert. Man zieht überhaupt, wenn man an schnelles und dabei genaues Wägen gewöhnt ist, vor, lieber zu jeder einzelnen Bestimmung die erforderliche Menge Substanz abzuwägen, als daß man bestimmte Mengen auf ein bestimmtes Volumen bringt und davon die erforderliche Menge abmißt; man hat dabei auch den Vorteil, sich die für schnelles Arbeiten geeignetste Konzentration der Lösungen u. s. w. selbst wählen zu können.

2. Unreinere, Melassen- oder Schlempekohlenpottasche.

Diese Pottaschen enthalten außer den vorstehend angeführten Bestandteilen, welche auch hier in derselben Weise bestimmt werden, in der Regel noch Kaliumphosphat, welch letzteres dann immer auf den Ursprung der betreffenden Pottasche schließen läßt. Ferner kommen vor: Kaliumhydroxyd (Ätzkali), verschiedene Schwefel- und Cyanverbindungen.

Phosphorsäure. 5 g der Probe werden in Salpetersäure gelöst, filtriert und erwärmt, dann mit Ammoniummolybdat ausgefällt, der Niederschlag in Ammoniak gelöst und mit Magnesiamixtur in bekannter Weise ausgefällt, geglüht und gewogen.

Über Feststellung von Kaliumhydroxyd, Schwefel- und Cyanverbindungen siehe unter Schlempekohle und Rohsodalaugen.

3. Hydratisierte Pottasche.

Die Untersuchung derselben erfolgt in gleicher Weise wie die der reineren Pottasche.

Cyanverbindungen.

Von

Dr. **H. Freudenberg,**

Chemiker der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt a. M.[1]).

I. Einfache Cyanide.

Das Cyan der Cyanwasserstoffsäure und der Cyanide der Alkalien und Erdalkalien kann sowohl gewichts- wie maßanalytisch bestimmt werden; in der Technik bildet die maßanalytische Bestimmung die Regel.

1. Gewichtsanalytische Bestimmungsmethode.

Gewichtsanalytisch wird das Cyan als Cyansilber oder daraus resultierendes metallisches Silber bestimmt. Die Ausführung dieser Methode geschieht in der Weise, daß man die reine wäßrige Lösung der Cyanwasserstoffsäure oder des Cyanides mit Salpetersäure schwach ansäuert — der Gehalt an freier Salpetersäure soll 2 Proz. der Lösung nicht übersteigen — und sodann in eine Silbernitratlösung laufen läßt, wobei sich Cyansilber abscheidet, welches man ohne Erwärmen absitzen läßt, auf einem gewogenen Filter sammelt, auswäscht, bei 100° trocknet und wägt. Nach H. Rose kann man das Cyansilber auch in metallisches Silber überführen, indem man das Cyansilber in einem Porzellantiegel ca. $^1/_4$ Stunde der Rotglut aussetzt. Nach Liebig (Ann. der Chem. u. Pharm. 77, S. 102. S. auch Gregor, Zsch. f. anal. Chem. Bd. 33, S. 30) stimmt diese Methode mit der maßanalytischen ziemlich gut überein.

Bei Gegenwart von Chlor, Brom oder Jod muß das Cyansilber von dem mitgefallenen Chlor-, Brom- oder Jodsilber getrennt werden. Hierzu verwendet man eine Lösung von essigsaurem Quecksilberoxyd, welche man erhält, wenn man gefälltes Quecksilberoxyd mit verdünnter Essigsäure erwärmt. Beim Erhitzen der Silberniederschläge mit dieser

[1]) Umarbeitung des in der vorigen Auflage dieses Werkes von C. Moldenhauer (†) bearbeiteten Abschnittes.

Lösung bis zum Kochen löst sich das Cyansilber auf, indem es in Cyanquecksilber und essigsaures Silber übergeführt wird. Man trennt durch Filtration die Cyanidsilberlösung von den ungelöst verbliebenen Silberverbindungen und bestimmt in dieser Lösung das Silber entweder als Chlorsilber oder auch durch Reduktion im Wasserstoffstrom als metallisches Silber unter Beobachtung der Vorsichtsmaßregeln, welche bei der Trennung des Silbers vom Quecksilber geboten sind. Die Überführung in metallisches Silber geschieht zweckmäßig deshalb, weil das Chlorsilber leicht Quecksilber mit sich reißt, welches durch einfaches Glühen des Chlorsilbers sich nicht völlig verflüchtigt, wodurch die Resultate etwas zu hoch ausfallen können.

Zur Prüfung dieser Trennungsmethode wurden 0,1 g Chlornatrium, 0,1 g Jodkalium und 0,1 g Cyankalium in Wasser gelöst, mit Salpetersäure schwach angesäuert, mit Silberlösung in geringem Überschusse versetzt, ausgewaschen und die Silberniederschläge mit ca. 100 ccm Wasser und 5 ccm Essigsäure, in welcher gefälltes Quecksilberoxyd gelöst war, aufgekocht und die Lösung abfiltriert und ausgewaschen. Das Filtrat lieferte mit Salpetersäure und Salzsäure versetzt Chlorsilber, welches im Wasserstoffstrome geglüht 0,168 g metallisches Silber lieferte, entsprechend 0,0404 g Cyan statt 0,0400 g.

2. Maßanalytische Bestimmungsmethoden.

a) Nach Liebig. Diese durchaus bewährte, zuverlässige Methode, welche in der Technik allgemein eingeführt ist, gründet sich auf die Bildung von löslichem Cyansilberkalium, welches entsteht, wenn eine wäßrige Cyankalilösung mit Silberlösung zusammentrifft:

$$AgNO_3 + 2\,KCy = KAgCy_2 + KNO_3.$$

Bei einem Überschusse des Silbersalzes wird diese Verbindung in der Weise zersetzt, daß sich unlösliches Cyansilber ausscheidet, welches schon in geringster Menge durch eintretende Trübung sich zu erkennen gibt.

$$KAgCy_2 + AgNO_3 = 2\,AgCy + KNO_3.$$

Ihre Ausführung wird weiter unten beschrieben werden.

b) Nach Fordos und Gélis, Journ. f. prakt. Ch. Bd. 59, S. 255. Diese Methode, welche seither in der Technik wenig Eingang gefunden hat, beruht auf der von Serrullas und Wöhler angegebenen Reaktion von freiem Jod auf Cyankalium, wonach 2 Äq. Jod mit 1 Äq. Cyan bezw. 1 Äq. Cyanwasserstoffsäure oder 1 Äq. Cyankalium in Wechselwirkung treten. Als Jodlösung kann man $^1/_{10}$ N.-Jodlösung verwenden.

$$KCN + 2\,J = KJ + CNJ.$$

Die Methode liefert unter den weiter unten angegebenen Bedingungen ziemlich genaue Resultate.

Cyanwasserstoffsäure, Blausäure, HCN.

Freie Blausäure kommt in der Natur fertig gebildet nicht vor; sie bildet sich in verdünntem Zustande bei der Destillation von bitteren Mandeln und den Samen von Pfirsischen, Aprikosen, Pflaumen und Quitten, sowie den Blättern des Kirschlorbeerbaumes; konzentriert erhält man die Blausäure bei der Destillation von Blutlaugensalz mit Schwefelsäure. Cyanwasserstoff in wasserfreiem Zustande ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei — 15° zu einer Krystallmasse erstarrt und bei 26° siedet; spez. Gew. 0,6969 nach Gay-Lussac; löst sich in Wasser in jedem Verhältnis, ist außerordentlich giftig. Eine verdünnte Lösung war früher in vielen Pharmakopoen offizinell und ist jetzt noch in der Pharmacop. Brit. enthalten. Das Bittermandelwasser (Aqua amygdalarum amararum) und das Kirschlorbeerwasser (Aqua laurocerasi) der Pharmakopoen enthalten etwa 0,1 Proz. HCN.

Zur Bestimmung der Blausäure in einer wäßrigen Lösung kann man sich sowohl der gewichtsanalytischen Methode (S. 554) als auch der maßanalytischen Methoden bedienen.

Bei der maßanalytischen Methode nach Liebig pipettiert man je nach Konzentration 10—15 ccm ab, so daß man nicht mehr als höchstens 0,10 g HCN in der Lösung hat, setzt 5 ccm Normal-Natronlauge hinzu, hierauf 0,5 g doppeltkohlensaures Natrium, verdünnt auf 50 — 60 ccm und läßt so lange eine $^1/_{10}$ Normalsilberlösung unter Umschütteln einfließen, als der entstehende Niederschlag sich wieder auflöst. Bei Eintritt des Opalisierens ist die Reaktion beendet. 1 ccm entspricht 0,00541 g HCN.

Nach der Methode von Fordos und Gélis verfährt man in der Weise, daß man die zu untersuchende Flüssigkeit, welche höchstens 0,05 g HCN enthalten soll, mit 4 ccm Normal-Natronlauge und sodann mit $^1/_2$ g doppeltkohlensaurem Natrium versetzt, auf ca. 1000 ccm verdünnt und hierauf Jodlösung so lange zulaufen läßt, bis die farblose Flüssigkeit sich bleibend gelblich färbt. 1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung entspricht 0,001352 g HCN. Ein Zusatz von Stärkelösung ist nicht statthaft, weil hierdurch die Resultate zu niedrig ausfallen würden.

Kirschlorbeer- und Bittermandelwasser.

Um sämtliches Cyan in dem Kirschlorbeer- oder Bittermandelwasser, welches zum Teil als Cyanwasserstoff, z. Tl. als cyanwasserstoffsaurer Benzaldehyd vorhanden ist, zu bestimmen, empfiehlt Feld-

haus (Zsch. anal. Ch. Bd. 3, S. 34) die gewichtsanalytische Methode, wonach 100 ccm mit 1,2 g salpetersaurem Silber in der nötigen Menge Wasser gelöst und hierauf 2—3 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spez. Gew. zugesetzt werden, worauf dann sofort mit Salpetersäure angesäuert wird. Das erhaltene Cyansilber wird dann in der angegebenen Weise bestimmt.

Nach der Pharmacop. Germ. IV wird der Cyangehalt in der Weise titrimetrisch bestimmt, daß 25 ccm Bittermandelwasser mit 100 ccm Wasser verdünnt, mit 1 ccm Kalilauge und einer Spur Natriumchlorid versetzt werden und unter fortwährendem Umrühren so lange $^1/_{10}$ Normalsilberlösung zugefügt wird, bis bleibende Trübung eingetreten ist, wozu mindestens 4,5 und höchstens 4,8 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung erforderlich sein müssen.

Cyankalium, KCN.

Das Cyankalium wurde früher ausschließlich aus Ferrocyankalium durch Verschmelzen für sich allein oder mit Zusatz von Pottasche nach Liebig, von Soda nach Wagner und von metallischem Natrium nach Erlenmeyer hergestellt. Neuerdings sind folgende Verfahren hinzugekommen, das von Reichardt & Bueb, Verwandlung der Stickstoffverbindungen der Schlempegase in Blausäure und Ammoniak und Verarbeitung der ersteren auf Cyanid; das Verfahren der United Alkali Comp.: Oxydation von Rhodanalkali mit Salpetersäure und Absorption der freiwerdenden Blausäure in Alkalien. Ferner die synthetischen Verfahren von Siepermann und Beilby: Einwirken von Ammoniak auf Pottasche, bezw. Soda und Holzkohle. Ein synthetisches Cyanidverfahren unter Verwendung von Luftstickstoff hat zu einem technischen Erfolg bis jetzt noch nicht geführt. Bei Verwendung von natriumhaltigem Material erhält das Cyankalium einen entsprechenden Natriumgehalt.

Die Rohmaterialien Ferrocyankalium, Ferrocyannatrium, Pottasche, Soda, Ammoniak und metallisches Natrium müssen möglichst rein und völlig frei von Schwefelverbindungen sein.

Die Bestimmung der Ferrocyanalkalien erfolgt nach der Methode von De Haën (s. S. 568), diejenige der Alkalien alkalimetrisch, die Prüfung auf schwefelsaure Salze in der bekannten Weise.

Cyankalium in rein geschmolzenem Zustande ist eine weiße, je nach dem Erkalten grob- oder feinkrystallinische Masse. Beim Verdunsten einer konzentrierten Lösung krystallisiert dasselbe in Oktaëdern, löst sich leicht in ca. 2 Tl. Wasser, in Alkohol nur im Verhältnis seines Wassergehaltes. Das Cyankalium des Handels schwankt im Gehalte außerordentlich, von 100 bis zu 30 Proz.; es enthält außer Cyankalium sehr häufig Cyannatrium, kohlensaures Alkali, Ätzalkali, cyan-

saures Alkali und Chloralkalien, zuweilen auch geringe Mengen von Schwefelalkali. Das in dem Cyankalium enthaltene Cyannatrium wird in der Technik auf Cyankalium berechnet, so daß 49 Cyannatrium 65,1 Cyankalium entsprechen. Hierdurch erscheint der Gehalt an Cyankalium höher, als er tatsächlich ist, so daß ein Cyanalkali einen Cyankaliumgehalt enthalten kann, der beträchtlich höher ist als der des reinen 100 proz. Cyankaliums, wie denn auch tatsächlich Cyankalium im Handel vorkommt, welches über 100 Proz. Cyankalium titriert. Es empfiehlt sich daher, bei dem 98 bis 100 proz. Cyankalium den Cyangehalt anzugeben. Das Cyankalium findet ausgedehnte Anwendung bei der Goldgewinnung, in der Galvanoplastik und Photographie und dient in Amerika auch zur Vertilgung von Insekten.

Bestimmung des Cyans nach Liebig. Bei Anwesenheit von Schwefelalkali muß die Lösung vor der Titration durch Wismutoxydhydrat (erhalten durch Behandlung von basisch-salpetersaurem Wismutoxyd mit Ätznatron und Auswaschen) oder einfacher durch Hinzufügen von frisch gefälltem Bleikarbonat- oder Bleisulfat entschwefelt werden. Die geringsten Mengen Schwefel im Cyankalium machen sich bei der Titration durch eine gelbe bis braune Färbung der Flüssigkeit bemerkbar. Die Gegenwart von freiem Ammoniak verzögert den Endpunkt der Reaktion, wodurch unrichtige Resultate erhalten werden. Der Einfluß desselben kann durch Zusatz einer entsprechenden Menge von kohlensaurem Wasser aufgehoben werden. Ein Zusatz von Ätznatron vor der Titration ist unzulässig, weil der Reaktionspunkt dadurch etwas hinausgeschoben wird und hierdurch die Resultate zu hoch ausfallen können. Hingegen empfiehlt sich ein Zusatz von wenigen Tropfen ammoniakalischer Jodkaliumlösung, wodurch die Erkennung des Endpunkts besonders bei Gegenwart von viel Natronsalz bedeutend erleichtert wird.

Zur Bestimmung des Cyans, bezw. Cyankaliums löst man 5 g Cyankalium in 500 ccm Wasser und bestimmt in 50 ccm davon, entsprechend 0,5 g KCy, welche man mit der gleichen Menge Wassers verdünnt, in der angegebenen Weise mit Silberlösung den Cyangehalt. 1 ccm $^1/_{10}$ Silberlösung = 0,01304 KCy.

Handelt es sich darum, die gesamten Verbindungen Cyankalium, Cyannatrium, cyansaure Salze, kohlensaure Salze, Ätzalkalien, Cyanamidverbindungen, Chlor und Ferrocyan, geringe Mengen Schwefelalkali zu bestimmen, so gibt man von der oben dargestellten Lösung 50 ccm in eine Porzellanschale, setzt ca. 5 ccm reine verdünnte Salzsäure 1,124 zu und dampft auf dem Wasserbade zur vollständigen Trockne ab, unter Beobachtung der nötigen Vorsicht, weil Blausäure entweicht. In den erhaltenen Chloriden, Chlorkalium und Chlornatrium, bestimmt man in der bekannten Weise Kalium und Natrium.

Weitere 50 ccm versetzt man zur Bestimmung des darin enthaltenen kohlensauren Alkali in einem verschließbaren Kolben mit salpetersaurem Baryt oder Kalk in geringem Überschusse. Nach dem Absitzen des entstandenen kohlensauren Baryts filtriert man ab und wäscht aus, möglichst unter Vermeidung von Luftzutritt. Aus der Menge des erhaltenen kohlensauren Baryts berechnet man die Menge der CO_2. Zur Bestimmung des freien Ätzkalis sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden. Entweder fällt man dasselbe in der von Karbonat befreiten Lösung mit Magnesiumnitrat aus und bestimmt die Magnesia — die Resultate sind nicht zuverlässig — oder man versetzt nach J. E. Clennel (Eng. a. Mining Journ. 1903, 75, 968) zuerst mit Silbernitrat bis zur Trübung, um die Blausäure zu binden, und titriert nachher mit $^1/_{10}$ N.-Säure und Phenolphtalein als Indikator das Alkali. Nach unseren Erfahrungen gibt die besten Resultate eine von A. Schlaud im Laboratorium der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt ausgearbeitete Methode. Es läßt sich nämlich mit einer neutralen Suspension von Berliner Blau von bekanntem Gehalt das Ätzkali in dem Gemisch direkt bestimmen. Man versetzt dazu die Lösung so lange mit einer nicht zu verdünnten (ca. 30 proz.) Lösung von Silbernitrat, bis eine bleibende Trübung zu bemerken ist, darauf versetzt man mit Baryumnitratlösung, wodurch Baryumkarbonat gefällt wird. Ohne abzufiltrieren läßt man nun durch eine Bürette die Berliner Blau-Suspension in die auf 30—40° erwärmte Lösung langsam zufließen, zweckmäßig unter kräftigem Umschütteln, bis Berliner Blau nicht mehr in gelbes Blutlaugensalz und Eisenoxyd verwandelt wird, was man daraus erkennt, daß die über dem Niederschlag stehende klare Flüssigkeit einen blauen Stich bekommt. Der Endpunkt ist mit großer Schärfe wahrzunehmen. Bei Gegenwart von Alkalicyanat hat man darauf zu achten, daß die Lösung nicht über 50° warm ist, da bei höherer Temperatur Alkalicyanat sich in Ammoniak und kohlensaures Alkali spaltet, welche natürlich auf Berliner Blau einwirken und das Resultat verderben.

Die Titerflüssigkeit wird folgendermaßen dargestellt: Man setzt zu einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz unter Umrühren so viel Eisenchlorid hinzu, daß noch überschüssiges Blutlaugensalz vorhanden ist. Durch Dekantieren wäscht man so lange aus, bis sich der Niederschlag nicht mehr gut absetzt. Den Titer der gut durchgeschüttelten Suspension bestimmt man mit Normalnatronlauge und verdünnt die Lösung zweckmäßig so, daß 10 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge ungefähr 10 ccm der Suspension entspricht. Die Blaususpension hält sich gut. Vor der Benutzung wird dieselbe umgeschüttelt.

Die von Karbonaten und ätzenden Alkalien befreite Lösung versetzt man zur Bestimmung der darin enthaltenen Cyansäure mit neutraler

Silbernitratlösung in geringem Überschuß und läßt absitzen. Der Niederschlag, welcher aus Cyansilber, cyansaurem Silber und Chlorsilber besteht oder bestehen kann, wird abfiltriert, ausgewaschen und hierauf in ein Becherglas oder einen Kolben gespritzt, mit ca. 200 ccm Wasser aufgeschlämmt, mit 10 ccm verdünnter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20 angesäuert und hierauf auf dem Wasserbade während einer Stunde unter öfterem Umschütteln bedeckt digeriert. Hierbei löst sich das cyansaure Silber auf, während die anderen Silberverbindungen zurückbleiben. Aus der Menge des in Lösung gegangenen Silbers, welches man als Chlorsilber oder nach Volhard titrimetrisch bestimmen kann, läßt sich der Gehalt an Cyansäure berechnen. Diese Methode ist nur bei genauer Befolgung der Vorschrift zuverlässig. Vorzuziehen ist die von O. Herting (Zsch. angew. Ch. 1901, S. 585). Er verwendet zur Bestimmung der Cyansäuren 0,2—0,5 g des Salzes, löst dasselbe in einer Porzellanschale in einigen ccm Wasser auf, setzt verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure hinzu, bringt auf dem Wasserbad zur Trockne, löst in Wasser und bestimmt in dieser Lösung den Stickstoffgehalt durch Destillation mit Natronlauge, wobei man in $^1/_5$ N.-Schwefelsäure auffängt und mit $^1/_5$ N.-Ammoniak zurücktitriert. Den ermittelten Stickstoffgehalt berechnet man auf Cyansäure bezw. cyansaures Kali. Die Anwesenheit von Chlorammonium ist natürlich zu vermeiden. S. Milbauer (Zsch. f. anal. Ch. 1903, S. 42, 77) modifiziert die Methode, indem er saures schwefelsaures Kali zur Zersetzung des Cyanats und gleichzeitig zur Isolierung der Blausäure aus dem Cyanid benutzt. Um eine Trennung des zurückbleibenden Cyansilbers von dem Chlorsilber herbeizuführen, digeriert man den Rückstand mit einer Lösung von essigsaurem Quecksilberoxyd, wobei das Cyansilber in Lösung geht, während Chlorsilber zurückbleibt, oder man vertreibt in der ursprünglichen Cyanidlösung die Blausäure durch Essigsäure und bestimmt das zurückbleibende Chlorid. Zur Bestimmung des Ferrocyans, welches sich beim Auflösen des geschmolzenen Cyankaliums durch etwa vorhandenes Eisen bilden kann, versetzt man weitere 50 ccm der Lösung unter den gleichen Vorsichtsmaßregeln mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure, dampft zur Trockne, spült in eine Platinschale und erhitzt zum Schmelzen. Nach dem Erkalten löst man die Salzmasse auf, versetzt mit einigen Stückchen Zink zur Reduktion des schwefelsauren Eisenoxyds und titriert das Eisen mit Chamäleonlösung. Eine blinde Probe mit der gleichen Menge Schwefelsäure und Zink zur Ermittelung der evtl. in Abzug zu bringenden Chamäleonlösung ist unerläßlich. Da bei den neueren Cyanidherstellungsverfahren das Cyanamid Na_2CN_2 manchmal als Zwischenprodukt auftritt, so ist hierauf auch im Endprodukt zu prüfen. Man weist dasselbe nach, indem man die stark verdünnte Cyanidlösung mit einem Über-

schuß von einer stark ammoniakalischen 6 proz. Silbernitratlösung versetzt. Bei Gegenwart der geringsten Menge Alkalicyanamid tritt ein gelber Niederschlag von Silbercyanamid auf. Ist die Lösung cyanamidfrei, so bildet sich entweder kein Niederschlag oder bei genügender Konzentration ein rein weißer, glänzender, krystallinischer Niederschlag von Cyansilberammoniak. Zur quantitativen Bestimmung des Cyanamids wird dasselbe aus der vorher von kohlensaurem und ätzendem Alkali befreiten Lauge mit der besagten Silberlösung ausgefällt, dann abfiltriert und ausgewaschen, der Niederschlag wird darauf mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt und geschüttelt. Dabei löst sich alles Cyanamidsilber heraus. Es wird wieder abfiltriert und ausgewaschen und im Filtrat das Silber mit Rhodankalium als Indikator titriert. Dies ergibt den Cyanamidgehalt.

Bestimmung des Cyans nach Fordos und Gélis. Zu dieser Bestimmung verwendet man nur 0,05 g Cyankalium, so daß man von obiger Lösung nur 5 ccm abpipettiert. Man verdünnt diese Lösung auf ungefähr 400 ccm und läßt $^1/_{10}$ N.-Jodlösung zulaufen, bis die Flüssigkeit sich dauernd gelblich färbt. Wie bereits erwähnt, ist ein Zusatz von Stärkelösung unzulässig. Sind ätzende Alkalien oder freies Ammoniak vorhanden, so muß auch hier kohlensaures Wasser zugesetzt werden; bei ätzenden Alkalien allein genügt auch ein Zusatz von doppeltkohlensaurem Natrium. Andere Ammoniaksalze sind ohne Einfluß. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung ist gleich 0,003258 KCy.

Die Methode liefert bei der angegebenen Verdünnung richtige Resultate. Schnell, welcher das Verfahren untersucht hat, fand in dieser Weise zwischen 99,0 und 100,1 Proz. gegenüber 100 Proz. nach der Liebigschen Methode.

Cyannatrium, NaCN,

ist in reinem geschmolzenen Zustand eine weiße Masse von ähnlichem Aussehen wie Cyankalium. Aus wäßriger Lösung scheidet es sich mit 2 Äquivalenten Wasser in Tafeln ab; auf über 33° erhitzt, scheidet es wasserfreies Salz aus. Der Schmelzpunkt des letzteren liegt bei 500°. Das Cyannatrium wird jetzt ausschließlich nach dem Verfahren von Castner dargestellt durch Einwirkung von Ammoniak auf Natrium und Holzkohle. Das Handelsprodukt titriert in der Regel 125 Proz. auf Cyankalium umgerechnet. Es finden sich aber auch Produkte mit über 128 Proz. auf dem Markt. Seine Analyse und seine Verunreinigungen sind dieselben wie beim Cyankalium.

Cyanammonium, NH_4CN,

bildet farblose Würfel, die schon bei 36° unter Dissoziation verdampfen, in Wasser und Alkohol leicht zu einer alkalisch reagierenden Flüssigkeit löslich sind, die nach Ammoniak riecht und nach einiger Zeit eine braune Substanz absetzt. Der Cyangehalt dieses in der Technik übrigens selten vorkommenden Salzes kann ebenfalls gewichts- wie maßanalytisch bestimmt werden, im letzteren Falle unter Zusatz von kohlensaurem Wasser.

Die Cyanide der Erdalkalien

werden nach Langbein in der Galvanoplastik verwandt. Sollen solche analysiert werden, so werden sie in Wasser gelöst, die Erdalkalien mit Soda und bei Gegenwart von Magnesia unter Zusatz von etwas Ätznatron ausgefällt und in dem Filtrat das Cyan in der bei Cyankalium angegebenen Weise bestimmt.

Cyanquecksilber, HgC_2N_2,

bildet farblose, quadratische Säulen, leicht löslich in Wasser, wird in der Medizin angewendet und ist nach mehreren Pharmakopoeen offizinell. Das Cyan des Cyanquecksilbers läßt sich einfach und leicht durch Jodlösung nach der Methode von Fordos und Gélis bestimmen:

$$HgC_2N_2 + 4\,J = HgJ_2 + 2\,CNJ.$$

Zu dieser Bestimmung löst man etwa 0,1 g in ca. 400 ccm Wasser auf und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung. Wenn hierbei während des Titrierens eine Ausscheidung von rotem oder gelbem Jodquecksilber eintritt, so muß man etwas Jodkalium zusetzen, um den entstandenen Niederschlag in Lösung zu bringen. In diesem Falle ist mehr Quecksilber vorhanden, als der Verbindung HgC_2N_2 entspricht. Die Resultate nach dieser Methode sind sehr genau; bei Versuchen wurden statt 100,0 Proz. 99,9 Proz. und 99,7 Proz. gefunden.

II. Doppelcyanide.

1. Ferrocyankalium, Gelbes Blutlaugensalz.

Das Verfahren zur Herstellung von gelbem Blutlaugensalz durch Schmelzen von Pottasche und getrockneten oder verkohlten stickstoffhaltigen Substanzen, wie Abfällen von Leder, Horn, Wolle, getrocknetem Blut, ist jetzt durch die Gewinnung des in der Gasreinigungsmasse ent-

haltenen Cyans fast völlig verdrängt worden, so daß wir nur noch letztere Methode berücksichtigen. Die hier gebrauchten Rohmaterialien sind: Ausgebrauchte Gasreinigungsmassen, Pottasche, Chlorkalium[1]).

Untersuchung der Gasreinigungsmassen.

Die gewöhnliche ausgebrachte Gasreinigungsmasse enthält zwischen 3—16 Proz. Berliner Blau, als wasserfreies Ferrocyaneisen Fe_7Cy_{18} gerechnet, 0,5—3,0 Proz. schwefelsaures Ammoniak, 30—50 Proz. Schwefel. Der Rest besteht aus 10—30 Proz. H_2O, Eisenoxydhydrat mit organischen Substanzen, Sand, Ton, Kalk und Natronsalzen. Bei mangelhafter Reinigung des Gases vor Eintritt in die Eisenoxyd enthaltenden Kästen sind die Massen auch durch Teerbestandteile verunreinigt.

Das Probeziehen[2]) muß äußerst sorgfältig geschehen, da es sich darum handelt, aus einem ganzen Waggon eine genaue Durchschnittsprobe zu erhalten. Am besten geschieht dies beim Verladen oder Entladen, indem man von jedem Korb, Kasten oder sonstigem Transportgefäß eine Schaufel voll in ein Gefäß gibt und dieses Material durch mehrfaches Umschütteln gut mischt, ausbreitet, die Probe verjüngt und schließlich auf ein Probematerial von etwa 1 kg reduziert. Bei nicht zu feuchten Massen siebt man das Ganze durch ein Sieb von etwa 64 Maschen pro qcm.

Wasserbestimmung. 50 g des Materials werden bei 70° im Trockenschranke 4 Stunden lang getrocknet. Sehr feuchte Massen pflegen schlecht auslaugbar zu sein; sehr trockene Massen mit 10 Proz. H_2O und darunter lassen darauf schließen, daß sie sich im Zustande der Zersetzung befinden, wie dies bei längerem Lagern der Massen infolge Erwärmung leicht eintreten kann, wobei auch eine Zerstörung der Rhodan- und Cyanverbindungen unter Bildung von schwefelsaurem Ammoniak herbeigeführt wird, und schließlich ein Inbrandgeraten der Massen eintreten kann.

Zur Blaubestimmung wird die bei 70° getrocknete Masse fein zerrieben und durch ein Sieb von etwa 200 Maschen pro qcm gesiebt. Zurückbleibende Holzteile u. dgl. werden zerkleinert, der Masse wieder beigegeben und sodann sorgfältig gemischt. Neuerdings kommen noch die nach den nassen Verfahren von Knublauch, W. Fowlis und hauptsächlich von Bueb erhaltenen Blaumassen in Betracht. Die letztere wird von der Chemischen Fabrik „Residua“ verarbeitet. Sie wird erhalten durch gesonderte Absorption der im Leuchtgas enthaltenen Blausäure vermittelst konzentrierter Eisenchlorür- oder Eisensulfatlösung im Standard-

[1]) Untersuchung von Pottasche und Chlorkalium S. 550 u. 540.

[2]) Vgl. S. 8 u. 14.

wäscher und besteht aus einem unlöslichen Ferrocyanammoniumdoppelsalz, das abgepreßt bis zu 50 Proz. Blau enthält und so gut wie frei von Schwefel und Rhodan ist. Für die Probenahme schreibt die Chemische Fabrik „Residua" folgendes vor: Handelt es sich um Cyanschlamm, so wird nach Füllung eines Zylinderwaggons derselbe ordentlich durchgerührt, und werden alsdann 3 Probeflaschen entnommen. Bei Benutzung von kleinen eisernen Gebinden, welche ebenfalls in 10000 kg-Ladungen zur Abnahme gelangen, wird vor Absendung nach vorheriger Durchrührung der einzelnen Fässer aus jedem einzelnen Faß eine annähernd gleich große Menge des Schlammes entnommen; diese verschiedenen Faßproben werden gemengt und daraus ebenfalls 3 Probeflaschen gefüllt. — Handelt es sich um Cyanschlammpreßgut, so geschieht die Probenahme in der Weise, daß vor Verladung eines Waggons bei dem Einfüllen der Preßkuchen in Säcke von jedem Sack eine Probe von ca. $^1/_2$ kg entnommen wird. Diese Proben werden innig gemischt und von der Durchschnittsprobe 3 gleich große Mengen von ca. 1 kg in 3 luftdicht zu verschließende Glasgefäße gefüllt.

Die Blaubestimmung in den Gasreinigungsmassen kann auf verschiedene Weise vorgenommen werden: a) nach Knublauch (Journ. f. Gasbel. 1889, S. 450): 10 g des in obiger Weise vorbereiteten Materials werden in einem 250 ccm-Kolben mit 50 ccm 10 proz. Kalilauge übergossen und bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln 16 Stunden lang stehen gelassen. Alsdann wird bis zur Marke aufgefüllt und ca. 5 ccm Wasser zugegeben, dann nochmals umgeschüttelt und filtriert. Bei Anwesenheit von Schwefelkalium wird die Lösung vor der Filtration mit 1—2 g kohlensaurem Blei behandelt. Von dem Filtrat werden 100 ccm in 25 ccm auf 60—80° erhitzte 6 proz. Eisenchloridlösung gegeben und auf dem Drahtnetze noch einige Minuten unter Umrühren erhitzt. Sodann filtriert man unter weiterem Erhitzen möglichst rasch und wäscht 1—2 mal mit heißem Wasser aus, um das Rhodaneisen zu entfernen. Filter samt Niederschlag bringt man in das Becherglas zurück, übergießt mit 20 ccm 10 proz. Kalilauge, zerdrückt mit dem Glasstabe an den Wänden des Glases die Klümpchen, fügt wenig Wasser zu und zerreibt das Ganze zu einem gleichmäßigen Brei. Hierauf spült man das Ganze in einen 250 ccm-Kolben, den man bis zur Marke auffüllt, und filtriert. 100 ccm dieses Filtrates werden in einer Porzellanschale mit 3 ccm 30 proz. Schwefelsäure versetzt und mit Kupfersulfatlösung titriert. Beim Titrieren mit der Kupferlösung stellt man die Endreaktion dadurch fest, daß man einen Tropfen der Lösung auf Tupfpapier von Schleicher & Schüll bringt und in einiger Entfernung davon einen Tropfen Eisenoxydlösung; ist noch nicht alles Ferrocyan durch Kupfer gefällt, so entsteht an der Berührungsstelle der beiden Tropfen in kürzerer oder längerer Zeit, je

nach dem Überschusse an Ferrocyan, eine mehr oder weniger intensive Färbung (Tupftiter; vgl. S. 434).

Zur Einstellung der Kupfersulfatlösung löse man $12^1/_2$ g reinen Kupfervitriol in 1 g Wasser auf, ferner 4 g reines Blutlaugensalz im Liter. Von letzterer Lösung werden 100 ccm in 25 ccm heiße Eisenchloridlösung von 6 Proz. gegossen und der Niederschlag genau wie oben behandelt. Die bei 4 übereinstimmenden Titrationen erhaltene Durchschnittszahl von verbrauchten ccm, in 0,4 dividiert, ergibt den Titer der Lösung.

Es ist durchaus notwendig, bei der Einstellung und bei den Blaubestimmungen dieselben Bedingungen einzuhalten, insbesondere für die Anwesenheit stets der gleichen Menge Kalium und Schwefelsäure zu sorgen, damit der entstehende Niederschlag von Ferrocyankupfer auch stets die gleiche Zusammensetzung erhalte. Die Reaktion verläuft nicht gleichmäßig, zum Teil nach der Formel I, zum Teil nach Formel II.

I. $K_4FeC_6N_6 + CuSO_4 = K_2CuFeC_6N_6 + K_2SO_4$.

II. $K_4FeC_6N_6 + 2\,CuSO_4 = Cu_2FeC_6N_6 + 2\,K_2SO_4$.

Zu dieser Methode, welche in der Praxis vielfach eingeführt ist, gehört größere Übung, um den Endpunkt genau treffen zu können.

a) J. M. Popplewell (Journ. Society Chem. Ind. 1901; Journ. f. Gasbel. 1901, S. 904) empfiehlt eine Modifikation der Knublauchschen Methode, die nur $1^1/_2$ Stunden beanspruchen soll.

b) Nach der abgeänderten Zulkowskyschen Methode. Diese ist speziell von der Chemischen Fabrik „Residua“ akzeptiert und wird von dieser in folgender Weise ausgeführt:

50 g gut durchgerührten Cyanschlamms bezw. 90 g Cyanschlammpreßgut werden mit 50 ccm bezw. 100 ccm Kalilauge von 30° Bé unter Zusatz von ca. 200 ccm destilliertem Wasser bis zur Entfernung des Ammoniaks gekocht und auf 1010 ccm aufgefüllt (10 ccm = Korrektion des Fehlers in der Trockensubstanz). Der gut durchgeschüttelte Kolbeninhalt wird durch ein trockenes Faltenfilter filtriert und vom Filtrat werden 25 ccm unter Zugabe von 50 ccm Wasser und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (100 Teile Säure vom spez. Gew. 1,84 : 1 l) angesäuert, mit Zinklösung austitriert. Bei den Verkaufsanalysen dürfen die Differenzen $^1/_2$ Proz. nicht übersteigen. Die Zinklösung wird folgendermaßen bereitet: 10,2 g reines Zinksulfat ($ZnSO_4 + 7$ aq) werden mit 10 ccm Schwefelsäure von 60° Bé. angesäuert (der geringe Säurezusatz macht die Titerlösung des Zinksulfates haltbarer) zu 1 Liter gelöst. Die Lösung wird auf eine frisch bereitete Lösung von Ferrocyankalium eingestellt, welche 10 g $K_4FeCy_6 + 3$ aq im Liter enthält, und zwar werden hierbei 25 ccm Blutlaugensalzlösung unter Zusatz von 50 ccm destilliertem Wasser und 10 ccm verdünnter (s. oben) Schwefelsäure aus-

titriert. Die Endreaktion wird mittels der Tüpfelmethode bestimmt. Hierbei wird zweckmäßig das Tupfpapier von Schleicher & Schüll No. 601 neben 1 proz. Eisenoxydlösung benutzt.

c) Nach Nauss. Um das Tüpfeln zu vermeiden, verändert A. O. Nauss (Journ. f. Gasbel. 1900, 696) die Knublauchsche Methode nach folgender Vorschrift: 10 g Masse werden im $^1/_2$ l-Kolben mit 50 ccm 10 proz. Natronlauge aufgenommen, wiederholt geschüttelt und bei gewöhnlicher Zimmertemperatur bis zur völligen Zersetzung des Blaus der Einwirkung der Lauge überlassen. Nach Knublauch sind dazu 15 Stunden nötig. Durch Anwendung der verdünnten Lauge soll die Bildung von Schwefelalkalien vermieden werden. Man füllt jetzt zur Marke auf, gibt noch 5 ccm Wasser hinzu, entsprechend dem Volumen der Masse, und filtriert nach nochmaligem kräftigen Umschütteln einen aliquoten Teil ab. Es empfiehlt sich, für die Analyse nicht mehr von d r Lösung zu verwenden, als gerade 1—2 g Masse gleichkommt. Diesen Auszug, etwa 50 ccm, läßt man zu 10—15 ccm einer heißen, sauren Eisenalaunlösung (200 g im Liter + 100 g H_2SO_4) fließen, um das Ferrocyannatrium in Berliner Blau überzuführen, und erwärmt auf dem Wasserbade noch so lange, bis der eigentümlich süße Geruch, welcher wahrscheinlich von der Zersetzung der mit in Lösung gegangenen, nicht Blau bildenden Cyanverbindungen herrührt, verschwunden ist. Nachdem durch ein Faltenfilter in einem Heißwassertrichter filtriert und der Niederschlag mit heißem Wasser bis zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure ausgewaschen ist, bringt man sofort das Blau mit dem Filter in einen Kolben, setzt etwas Wasser zu und erhitzt unter häufigem Umschütteln bis zum Sieden, um den Niederschlag möglichst vom Filter zu lösen. Jetzt wird das Blau mit Natronlauge direkt bestimmt. Man gibt nach und nach soviel von der $^1/_{50}$ N.-Lauge hinzu, bis alles Blau zersetzt ist, was nach kurzem Erhitzen rasch eintritt. Hierauf titriert man die überschüssige Lauge zurück unter langsamem Zufluß von $^1/_{50}$ N.-Säure und fortwährendem Erhitzen und Umschütteln der Flüssigkeit. Es ist dies Erhitzen unerläßlich, da selbst bei Gegenwart von Lauge die durch Rückbildung von Blau hervorgerufene Grünfärbung kurze Zeit vorherrscht. Erst wenn die schwach grüngelbe Farbe der Lösung anhält, ist der Endpunkt der Reaktion gekommen.

Dies Verfahren läßt sich ebenso auf die Cyanbestimmung im Gase ausdehnen. Die Resultate stimmen mit der später zu beschreibenden Drehschmidt-Burschellschen Methode gut überein.

Nach Untersuchungen von Bernheimer und Schiff (Chem.-Ztg. 1902, S. 227) erhält man beim direkten Titrieren nach Knublauch andere und zwar niedrigere Resultate als beim Glühen des nochmals abgeschiedenen Blaus und Wiegen des Eisenoxyds.

Diese Resultate werden bestätigt von Lührig (Chem.-Ztg. 1902, 1039), welcher auch nach dem Verfahren von Nauss sowie von Leybold-Moldenhauer höhere Resultate als Knublauch erhält. Nach seiner Ansicht ist es noch nicht möglich, sich für eine Methode als die definitiv richtige zu entscheiden. Käufer und Verkäufer sind daher bis auf weiteres noch darauf angewiesen, über die zwischen ihnen anzuwendende Analysenmethode eine Vereinbarung zu treffen.

d) Nach der Methode von Moldenhauer und Leybold. Danach wird das Blau mit Natronlauge zersetzt, das gebildete Ferrocyannatrium mit Schwefelsäure eingedampft und bis zur Zerstörung des Ferrocyans abgeraucht. Das Eisensulfat wird nun mit Zink und Schwefelsäure zu Oxydulsalz reduziert und mit Permanganat titriert.

Nach Auerbach (Journ. f. Gasbel. 1896, S. 258) liefert die Methode zu hohe Resultate, weil in den alkalischen Auszügen der Massen außer den Ferrocyansalzen oft noch andere Eisenverbindungen vorhanden sind.

e) Nach Drehschmidt (Journ. f. Gasbel. 1892, S. 221 u. 268) werden 10 g Masse in einem 500 ccm-Kolben mit etwa 150 ccm Wasser und 1 g Ammoniumsulfat versetzt, 15 g Quecksilberoxyd dazu gegeben, zum Sieden erhitzt und eine Viertelstunde siedend erhalten. Nach dem Erkalten fügt man unter Umschütteln $^1/_2$—1 ccm einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul hinzu und so viel Ammoniak, bis keine Fällung mehr erfolgt, um etwa gelöste Rhodan- oder Chlorwasserstoffsäure abzuscheiden, füllt bis zur Marke auf und gibt noch 8 ccm Wasser hinzu, entsprechend dem Volumen der festen Substanzen. Man schüttelt gut um und filtriert durch ein trockenes Filter. Von dem Filtrate bringt man 200 ccm, entsprechend 4 g Substanz, in einen 400 ccm-Kolben, setzt wenigstens 6 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0,91 spez. Gew. und 7 g Zinkstaub hinzu, um aus dem gebildeten Quecksilbercyanid das Quecksilber abzuscheiden und das Cyan in Ammoniumcyanid überzuführen, schüttelt einige Minuten gut um, gibt noch 2 ccm Kalilauge von 30 Proz. hinzu, um Verflüchtigung von Cyanwasserstoffsäure zu verhüten, füllt bis zu 400 ccm auf und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter. Von dem Filtrate werden 100 ccm, entsprechend 1 g Substanz, zu überschüssiger $^1/_{10}$ N.-Silberlösung (meist genügen 30—35 ccm) in einen 400 ccm-Kolben gegeben, umgeschüttelt und mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, um das Cyan als Silbercyanid abzuscheiden. Nach dem durch Umschütteln zu befördernden Absitzen des Niederschlages wird bis zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt und durch ein trockenes Filter filtriert. Zur Bestimmung des überschüssig angewendeten Silbers werden 200 ccm des Filtrates nach dem Volhardschen Verfahren mit $^1/_{20}$ Ammoniumrhodanid zurücktitriert. Der Verbrauch dieser Lösung

entspricht direkt dem überschüssigen Silber und ist von der angewandten ganzen Menge des letzteren abzuziehen.

Nach Burschell (Journ. f. Gasbel. 1893, S. 8) kann das Rhodan vermittelst salpetersaurem Quecksilberoxydul nicht vollständig aus der Lösung entfernt werden, weshalb er empfiehlt, wie bei der Knublauchschen Methode, zunächst das Blau mit Alkali auszuziehen, es dann mit Eisensalzen wieder zu fällen, das so gereinigte Blau mit Quecksilberoxyd zu zersetzen, und das Cyan in der Cyanquecksilberlösung nach Drehschmidt zu bestimmen.

Lubberger (ebend. 1898, S. 124) empfiehlt gleichfalls, das so gereinigte Blau, und nicht die Gasreinigungsmasse direkt, mit Quecksilberoxyd zu zersetzen, weil in der Masse neben Ferrocyan noch andere, nicht blaubildende und mit Eisensalzen nicht fällbare Cyanverbindungen vorkommen können, die beim Kochen mit Quecksilberoxyd in Lösung gehen und Cyan liefern, welches nicht als Ferrocyan vorhanden ist. Er ist der Ansicht, daß die Drehschmidtsche Methode, in Verbindung mit der Blauextraktion, die zuverlässigsten und genauesten Werte liefert. Bei Bestimmungen von 9 verschiedenen Gasreinigungsmassen erhielt er nach der ursprünglichen und der abgeänderten Methode Drehschmidt Differenzen zwischen 1,7—3,2 Proz.

Die Fabrikation von Ferrocyankalium aus ausgebrauchten Gasreinigungsmassen wird in der Kunheimschen Fabrik zu Berlin nach D. R. P. 26884 von H. Kunheim und H. Zimmermann wie folgt ausgeführt. Man laugt zunächst die löslichen Ammoniaksalze mit warmem Wasser aus und gewinnt aus dieser Lösung Rhodanammonium und schwefelsaures Ammoniak. Der Rückstand wird mit Ätzkalk gemengt und mit Dampf erhitzt, wodurch die Eisencyanide unter Abscheidung von Eisenhydroxyd in lösliches Ferrocyancalcium übergeführt werden. Das gebildete Ferrocyancalcium wird mit Wasser ausgelaugt und aus dem verbleibenden Rückstande der Schwefel durch Verbrennen auf Schwefelsäure verarbeitet. Die konzentrierte Lösung des Ferrocyancalciums scheidet auf Zusatz von Chlorkalium bei Siedehitze das feste, unlösliche Ferrocyankaliumcalcium $K_2CaFeC_6N_6$ aus, das, nach dem Auswaschen mit Pottaschelösung erhitzt, kohlensauren Kalk und Ferrocyankalium liefert, welches aus der eingedampften Lösung in Krystallen gewonnen wird.

Zur Analyse dieses Zwischenproduktes, welches auch Handelsartikel sein kann, gibt man 1 g Substanz in ein Kölbchen oder Becherglas, versetzt mit $^1/_2$ g kohlensaurem Natron, kocht auf und filtriert von dem gebildeten kohlensauren Kalk ab. Diese Lösung kann man nach De Haën (Annalen d. Chem. u. Pharm. 90, 160) mit übermangansaurem Kali in der Weise umtitrieren, daß man die Flüssigkeit auf ca. 1 Liter

verdünnt, mit Schwefelsäure ansäuert und hierauf Permanganatlösung so lange zulaufen läßt, bis bleibende Rotfärbung eintritt. Eine Permanganatlösung, welche 0,005 g Eisen anzeigt, entspricht pro ccm 0,0295 g $K_2CaFeCy_6$, d. h. 1 Fe = 5,895 g Doppelsalz.

Befürchtet man, daß bei der Behandlung mit Soda Substanzen in Lösung gehen könnten, die auf Kaliumpermanganat einwirken, so muß man die Lösung mit Schwefelsäure ansäuern, abdampfen, zum Schlusse in einer Platinschale, die Salzmasse bis zum beginnenden Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure erhitzen und das Eisen mit Permanganat, wie bei der Moldenhauer-Leyboldschen Methode (S. 567), bestimmen. Statt der Titration mit Permanganat kann man aus der Lösung auch das Eisen mit Ammoniak ausfällen und als Eisenoxyd bestimmen.

Handelsprodukte.

a) Das Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz), technisch auch gelbes blausaures Kali genannt, $K_4FeC_6N_6 + 3H_2O$, krystallisiert in tetragonalen Prismen von bernstein- oder zitronengelber Farbe.

Zur Bestimmung des Ferrocyangehaltes im käuflichen gelben Blutlaugensalz bedient man sich der oben erwähnten Methode von De Haën. Den Eisentiter der Permanganatlösung mit 7,565 multipliziert, ergibt den Titer für krystallisiertes Blutlaugensalz.

Als Verunreinigungen können auftreten: schwefelsaures Kalium, kohlensaures Kalium und Chlorkalium. Ersteres wird in der mit Salzsäure schwach angesäuerten wässerigen Lösung mit Chlorbaryum erkannt; kohlensaures Kali macht sich durch Aufbrausen einer Lösung mit Säure bemerkbar, und Chlorkalium wird durch Kochen der wässerigen Lösung mit chlorfreiem Quecksilberoxyd, Abfiltrieren und durch Versetzen mit Silberlösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure erkannt.

Das gelbe Blutlaugensalz findet ausgedehnte Verwendung in der Färberei, zur Darstellung von Berliner Blau und von Cyankalium.

b) Ferricyankalium, rotes Blutlaugensalz, rotes blausaures Kali, $K_6Fe_2C_{12}N_{12}$. Dieess Salz wird durch Oxydation des Ferrocyankaliums vermittelst Chlor, Bleihyperoxyd, übermangansauren Kaliums oder des elektrischen Stromes erhalten. Es krystallisiert ohne Krystallwasser in monoklinen Prismen von roter Farbe, leicht löslich in Wasser. Dem Lichte ausgesetzt, färbt sich die Lösung dunkler und scheidet einen blauen Niederschlag ab. Das Salz findet in der Färberei, sowie zur Herstellung lichtempfindlicher Papiere Anwendung.

Zur Prüfung dieses Salzes auf seinen Cyangehalt reduziert man es zu Ferrocyanid, indem man eine Lösung von 2 g desselben in

100 ccm mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge versetzt und hierauf so viel Eisenvitriollösung in kleinen Portionen zufügt, bis die Farbe des Niederschlages schwarz erscheint, ein Zeichen, daß sich Eisenoxydul-oxyd niedergeschlagen hat. Man verdünnt nunmehr die Lösung auf 500 ccm, filtriert 250 ccm ab, gleich 1 g Substanz, in welchen man nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure die Bestimmung nach De Haën ausführt.

c) Ferrocyannatrium, blausaures Natron, $Na_4 Fe C_6 N_6 + 10 H_2 O$. Das in gelben, monoklinen Säulen krystallisierende Salz ist ebenfalls Handelsartikel. Erhalten wird es aus der Ferrocyancalciumlauge, welche, wie oben angegeben, beim Behandeln der Gasreinigungsmasse mit Ätzkalk gewonnen wird. Aus dieser Lauge wird der Kalk vermittelst Soda als kohlensaurer Kalk abgeschieden und die entstehende Ferrocyannatriumlösung zur Krystallisation abgedampft. Das Salz wird in der gleichen Weise wie das Kaliumsalz untersucht. Aus der Buebschen Blaumasse läßt es sich direkt durch Umsetzen mit Ätznatron gewinnen.

Außer Ferrocyankalium und Ferrocyannatrium sind drei Ferrocyankalium-Natriumdoppelverbindungen mit drei verschiedenen Verhältnissen zwischen Kalium und Natrium existenzfähig. Die Untersuchung derartiger Salze bietet keine Schwierigkeiten. Der Ferrocyangehalt wird nach De Haën festgestellt, Kalium und Natrium in bekannter Weise bestimmt.

2. Andere Cyandoppelsalze.

Wie bereits H. Rose gefunden hat, zerlegt gefälltes Quecksilberoxyd die meisten Doppelcyanide, wie Cyannickel-Cyankalium, Cyanzink-Cyankalium, die Ferro- und Ferricyanverbindungen, jedoch nicht die Kobaltcyanverbindungen, in der Art, daß alles Cyan als Cyanquecksilber erhalten wird, während die Metalle in Oxyde übergehen. Zur Bestimmung des Cyans kocht man das Doppelcyanid mit Wasser und überschüssigem Quecksilberoxyd einige Minuten bis zur vollständigen Zersetzung, fügt, wenn die Oxyde sich nicht abfiltrieren lassen, Alaunlösung hinzu, oder, wenn dies nicht angängig ist, nach Fresenius (Quant. An., 6. Aufl., I, 497) Salpetersäure, bis die alkalische Reaktion beinahe verschwunden ist, filtriert und wäscht mit heißem Wasser aus. Im Filtrate wird nach Zusatz einer genügenden Menge doppeltkohlensauren Natriums das Cyan nach der Methode Fordos und Gélis (S. 561) bestimmt. Sollen die Alkalien bestimmt werden, so dampft man das Filtrat, welchem in diesem Falle natürlich vorher kein Alaun zugesetzt werden darf, mit Salzsäure zur Trockne ab, sodaß die Salpetersäure und Cyanwasserstoffsäure vollständig ausgetrieben werden, und trennt in der Salz-

masse in bekannter Weise die Alkalien vom Quecksilber. Bei Cyanzink-Cyankalium ist zur Cyanbestimmung eine Trennung des Zinkoxydes nicht nötig; man kann die Lösung mit doppeltkohlensaurem Natrium versetzen und ohne weiteres das Cyan mit Jod titrieren.

III. Rhodanverbindungen.

Rhodanammonium, NH_4CNS. Das Rhodanammonium wird als Nebenprodukt bei der Blutlaugensalzgewinnung aus ausgebrauchten Gasreinigungsmassen, wie S. 568 angegeben, gewonnen. Die synthetische Darstellung desselben aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak ist so lange ohne Bedeutung, als die als Nebenprodukte gewonnenen Rhodansalze den Bedarf decken können.

Rohmaterialien: Ausgebrauchte Gasreinigungsmassen. Zur Rhodanbestimmung werden 50 g der ursprünglichen Masse in einem Literkolben mit 500 ccm Wasser über Nacht bei gewöhnlicher Zimmertemperatur digeriert. Hierauf wird bis zur Marke aufgefüllt und noch 30 ccm Wasser zugegeben, entsprechend 50 g Masse. Das Ganze wird gut umgeschüttelt und filtriert. 50 g dieser Lösung, entsprechend $2^1/_2$ g Substanz, werden hinreichend mit Chlorbaryum versetzt, erhitzt und der entstehende schwefelsaure Baryt abfiltriert und ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Salpetersäure stark angesäuert und erhitzt, wobei, wie Volhard (Zsch. analyt. Ch. **18**, 282) und später H. Alt (eb. **31**, 349) gefunden haben, der Schwefel der Rhodanwasserstoffsäure in kurzer Zeit zu Schwefelsäure oxydiert und mit dem in Lösung befindlichen Baryum schwefelsaures Baryum bildet. Zur Vertreibung der dabei freiwerdenden Blausäure erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden, verdünnt mit heißem Wasser und bringt den abfiltrierten schwefelsauren Baryt zur Wägung. 1 Molekül Baryumsulfat entspricht 1 Molekül Rhodanwasserstoffsäure. H. Alt hat nach dieser Methode bei reinen Rhodanverbindungen gute Resultate erhalten.

Das Verfahren ist nur zulässig, wenn in der Lösung außer schwefelsauren Salzen und Rhodansalzen nicht noch sonstige Schwefelverbindungen, welche mit Salpetersäure zu schwefelsauren Salzen oxydiert werden können, vorhanden sind.

Sollten schweflig- oder unterschwefligsaure Salze vorhanden sein, so kann man die Rhodanwasserstoffsäure als Kupferrhodanür niederschlagen. Man versetzt zu diesem Zwecke 50 ccm der Lösung mit verdünnter Kupfervitriollösung, ca. 1 g Kupfervitriol enthaltend, und verdünnt auf ca. 100 ccm, worauf man schweflige Säure in die Flüssigkeit einleitet und einige Zeit stehen läßt. Hierbei wird die Rhodanwasserstoffsäure als weißes Kupferrhodanür, $Cu_2(CNS)_2$, niedergeschlagen.

Man läßt dieses bei gewöhnlicher Temperatur sich absetzen, filtriert, mengt den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag samt der Filterasche mit gepulvertem reinen Schwefel und glüht im Wasserstoffstrome über einfacher Flamme bis zu konstantem Gewichte. Das Verfahren liefert befriedigende, meist etwas zu niedrige Resultate, weil das Kupferrhodanür nicht absolut unlöslich ist. 1 Mol. Kupfersulfür entspricht 2 Mol. Rhodanwasserstoffsäure.

Zur Trennung der Rhodanwasserstoffsäure von Chlor empfiehlt C. Mann (Zsch. anal. Ch. **28**, 668) die Lösung des Rhodansalzes mit Kupfervitriollösung zu vermischen und so lange Schwefelwasserstoff einzuleiten, bis der entstehende Niederschlag anfängt braun zu werden, wobei nicht sämtliches Kupfer niedergeschlagen werden darf, andernfalls nochmals Kupfervitriollösung zugesetzt werden muß. Man filtriert ab und wäscht aus. In dem Niederschlag befindet sich die Rhodanwasserstoffsäure als Kupferrhodanür und in dem Filtrate das Chlor, welches man mit Silberlösung bestimmt. Mann erhielt in zwei Fällen, in denen er zu je 5 g reinem Rhodanammonium 0,302 bezw. 0,053 g Chlorammonium zugesetzt hatte, 0,607 und 0,104 g Silber als Chlorsilber, statt der berechneten 0,609 und 0,107 g.

Nach Volhard (eb. **18**, 282) kann die Oxydation der Rhodanwasserstoffsäure durch Salpetersäure auch zur Bestimmung von Chlor neben Rhodan benutzt werden. Will man sich dieses Verfahrens zur Bestimmung des Chlors bedienen, so löst man 2—3 g der Rhodanverbindung in 400—500 ccm Wasser, erhitzt im Wasserbad und setzt in kleinen Anteilen Salpetersäure zu, so lange noch eine Wirkung zu bemerken ist. Man läßt die Mischung unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers auf dem Wasserbade stehen, bis eine Probe mit einer durch Salpetersäure entfärbten Eisenoxydlösung keine Reaktion auf Rhodan mehr gibt. Man macht dann mit Ammoniak alkalisch und dampft in einer Schale auf dem Wasserbad etwa $^1/_3$ der Flüssigkeit ab. Die rückständige Flüssigkeit ist dann frei von Rhodan- und Cyanverbindungen und kann nun mit Silberlösung die Chlorprobe ausgeführt werden. Hierbei soll keine merkliche Menge von Chlor entweichen.

Zur Trennung der Rhodanwasserstoffsäure von Cyan- und Ferrocyanwasserstoffsäure titriert man das Cyan, wie S. 556 angegeben, mit Silberlösung; in einer anderen Portion führt man das Ferrocyan nach der S. 567 angegebenen Methode in schwefelsaures Eisen über, welches man mit Permanganat titriert. In einer dritten Portion oxydiert man das Rhodan mit Salpetersäure, wie angegeben, und bestimmt den schwefelsauren Baryt.

Das Rhodanammonium bildet farblose, in Wasser zerfließliche Tafeln, leicht löslich in Alkohol, Schmelzpunkt 159°. Die Bestimmung

des Rhodans in reinen, chlorfreien Rhodanverbindungen erfolgt nach Volhard (Zsch. anal. Chem. **13**, 242), indem man eine Lösung herstellt, welche ungefähr 0,1 g Rhodanwasserstoffsäure in 100 ccm enthält, dieselbe mit Salpetersäure ansäuert und mit chlorfreiem Eisenalaun versetzt. In diese rote Lösung läßt man nun so lange $^1/_{10}$ N.-Silberlösung einfließen, bis die Flüssigkeit farblos wird:

$$NH_4CNS + AgNO_3 = AgCNS + NH_4NO_3.$$

Die Bestimmung des Ammoniaks im Rhodanammonium durch Destillation kann nicht durch Kochen mit Ätzalkalien erfolgen, weil diese auch aus Rhodanwasserstoffsäure Ammoniak entwickeln. In diesem Falle muß zur Entbindung des Ammoniaks gebrannte Magnesia verwandt werden, welche ohne Einwirkung auf die Rhodangruppe ist.

Das Rhodanammonium bildet den Ausgangspunkt für die anderen Rhodanverbindungen.

Rhodankalium, KCNS, wird aus Rhodanammonium durch Behandeln desselben mit Pottasche erhalten. Es bildet farblose, lange Säulen, die an den Enden vierflächig zugespitzt sind. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und an der Luft zerfließlich. Die Bestimmung des Rhodans erfolgt wie bei Rhodanammonium.

Rhodansalze finden in der Färberei und Zeugdruckerei Anwendung.

Tonanalyse.

Von

Ph. Kreiling in Berlin.

Ton ist das Zersetzungsprodukt von tonerdehaltigen Gesteinen, das neben anderen Mineralien als charakteristischen und wertvollen Bestandteil die sogenannte Tonsubstanz, d. i. amorphe, wasserhaltige, kieselsaure Tonerde enthält. Dieser Tonsubstanz verdankt der Ton seine Bildsamkeit, das Festwerden beim Trocknen und seine vollkommene Erhärtung beim Brennen. Die dadurch bedingten physikalischen Eigenschaften der Tonsubstanz sind nicht bei allen Tonen die gleichen, sondern können verschieden sein, und diese Verschiedenheit im Verein mit der Mannigfaltigkeit der mineralischen Beimengungen in Bezug auf Art, Menge, Form und Korngröße sind die Ursache für die außerordentliche Verschiedenheit der Tone selbst und ihre Verwendungsweise. Vom technischen Standpunkt aus unterscheidet man von der Tonsubstanz die sogenannten Magerungs- und Flußmittel. Als Magerungsmittel gelten alle Stoffe, welche imstande sind, die Plastizität oder Bildsamkeit eines Tones herabzudrücken. Flußmittel sind solche Stoffe, welche die Schmelzbarkeit eines Tones vermehren. Beide Gruppen von Stoffen unterscheiden sich nicht etwa in ihrer Art, sondern vielmehr in ihrer Wirkungsweise. So sind Flußmittel in niederen Hitzegraden Magerungsmittel, während ihre Eigenschaft als Flußmittel erst in höheren Hitzegraden und bei hinreichend feiner Korngröße zur Geltung kommt. Zu solchen Stoffen gehören die mineralischen Beimengungen der Tone, welche Alkalien, Kalk, Magnesia und Eisenoxyd enthalten, sowie die Kieselsäure, gleichgültig, in welcher Modifikation dieselbe im Ton auftritt. Daraus geht hervor, daß die Feuerfestigkeit eines Tones um so höher ist, je mehr derselbe in seiner chemischen Zusammensetzung mit der reinen Tonsubstanz (Al_2O_3, $2SiO_2$, $2H_2O$) übereinstimmt.

Für die Untersuchung der Tone kommt die mechanische Prüfung und die chemische Analyse in Betracht, welch letztere in Gesamtanalyse und rationelle Analyse geschieden wird. Für die Beurteilung der Tone

auf ihre technische Verwendbarkeit kommt in erster Linie die mechanische Prüfung in Betracht, die unter Umständen durch chemische Bestimmungen zu ergänzen ist. Die chemische Analyse dient einmal der Zusammensetzung keramischer Massen, wie solche in der Feinkeramik vielfach zur Verwendung kommen, und zweitens wissenschaftlichen Zwecken. Zschokke (Baumat.-Kunde 1902, No. 10 u. 21) bringt eine Kombination der Schlämmanalyse und rationellen Analyse als kombinierte, chemisch-mechanische Analyse in Vorschlag. Dagegen ist nichts einzuwenden, betont muß indes hierbei werden, daß die mechanische Prüfung für die Beurteilung eines Tones in erster Linie maßgebend ist und daß es danach jedem überlassen bleibt, diese Untersuchung durch die chemische Analyse zu ergänzen.

A. Mechanische Untersuchung.

Die mechanische Untersuchung bezweckt die Feststellung der physikalischen Eigenschaften der Tone, aus welchen auf die Verwendbarkeit des Materials mit Bestimmtheit geschlossen werden kann. Es gehört hierher die Ermittelung der in den Tonen enthaltenen mineralischen Beimengungen und ihre Korngröße, die Feststellung der Plastizität, sowie die Prüfung der Tone beim Trocknen und Brennen nebst Bestimmung ihrer Feuerfestigkeit.

1. Mineralische Beimengungen.

Zur Trennung der gröberen mineralischen Beimengungen von den feineren plastischen Anteilen bedient man sich der Schlämmanalyse. Die Schlämmanalyse ist insofern keine vollkommene Trennungsmethode, als sie nicht die Zerlegung eines Tones in seine Bestandteile gestattet, weder im chemischen, noch im mineralogischen Sinne, aber sie ermöglicht uns die Scheidung der feineren Anteile von den gröberen, was für die Prüfung der letzteren auf ihren Einfluß auf die herzustellenden Fabrikate und die Aufbereitung der Tone von höchster Wichtigkeit ist. In der Überschätzung der Schlämmanalyse sind die empfindlichsten und kompliziertesten Apparate konstruiert worden, von welchen hier nur der Schönesche Schlämmapparat angeführt werden soll. Weder für die Technik, noch für die Wissenschaft haben indes diese Apparate einen besonderen Vorteil ergeben. Für die technische Beurteilung der Tone sind geeignete Siebe vollkommen ausreichend. Es genügen hierzu Siebe von etwa 12 cm Durchmesser aus Messingrahmen mit Drahtgaze überspannt. Man benutzt solche gewöhnlich in einer Feinheit von 900 Maschen

pro qcm und von 4900 Maschen pro qcm. Sie können so kombiniert werden, daß das 900-Maschensieb in einen größeren, auf einem Stativ ruhenden Trichter gesetzt wird, dessen Ablaufrohr in das 4900-Maschensieb mündet. Sollen die feinsten Teile eines Tones aufgefangen werden, so ist auch das zweite Sieb in einen Trichter zu setzen, dessen Ablaufrohr in einen geräumigen Glashafen reicht.

Etwa 100—500 g Ton werden in einem Batterieglas oder einer Porzellanschale mit Wasser übergossen und bis zum vollkommenen Durchweichen stehen gelassen. Ist dies erreicht, so wird die Masse mit Hilfe eines weichen Pinsels umgerührt und aufgeschlämmt. Die feinen Schlammteile werden in das 900-Maschensieb übergegossen, wobei darauf zu achten ist, daß die nicht vollkommen aufgeschlämmte Tonmasse sowie die gröberen Beimengungen in dem Schlämmglas zurückgehalten werden. Dieses Abschlämmen wird so lange fortgesetzt, bis die Schlämmflüssigkeit nahezu klar ist. Darauf spült man mit Hilfe eines Spritzhahnes den Rückstand aus dem Glas auf das Sieb und wäscht dessen Inhalt so lange aus, bis das Waschwasser klar abfließt. Die abgeschlämmte Flüssigkeit geht meist nicht ohne weiteres durch die Siebe, weshalb das Durchlaufen durch Umrühren zu unterstützen ist. Dies geschieht mit Hilfe eines Pinsels, wozu der zum Aufschlämmen benutzte Pinsel für das 900-Maschensieb verwendet werden kann, während zweckmäßigerweise für das 4900-Maschensieb ein besonderer Pinsel genommen wird. Zuletzt werden die Pinsel in Wasser von anhaftenden Mineralstücken befreit und letztere in die Siebe gespritzt. Die Siebe werden dann mit ihrem Inhalt auf eine Eisenplatte gestellt und bei mäßiger Hitze getrocknet. Die getrockneten Rückstände wiegt man nach dem Entfernen von den Sieben auf einer gut ziehenden Wage und stellt so den Prozentgehalt derselben fest. Die Rückstände werden dann auf einem weißen Bogen Papier ausgebreitet und mit der Lupe auf schädliche Beimengungen untersucht. Für eingehende Untersuchungen kann man sich auch eines Lupenmikroskopes bedienen, wie solche von der Firma R. Fuess[1]) in Steglitz bei Berlin geliefert werden. Als Kennzeichen für die Minerale nimmt man ihre Härte und ihr übriges Verhalten zur Hilfe. Als schädliche Beimengungen sind besonders anzusehen: kohlensaurer Kalk, Gips und Schwefelkies in Stücken. Gips und Schwefelkies in fein verteiltem Zustande können zu Mißfärbungen der Fabrikate Veranlassung geben. Kohlensaurer Kalk in fein verteiltem Zustande ist im allgemeinen als nicht schädlich für Tonfabrikate anzusehen. Will man den bestimmten Nachweis für die Schädlichkeit der beigemengten gröberen Stoffe erbringen, so mischt man die ausge-

[1]) C. Leiss, Die optischen Instrumente der Firma R. Fuess. Leipzig 1899.

schlämmten Minerale einer kleinen Menge Ton bei, verformt denselben, trocknet und brennt das Stück, das, an feuchter Luft aufbewahrt, Aussprengungen zeigt, wenn den Beimengungen schädliche Eigenschaften zukommen. Die Korngröße der gröbsten Beimengungen wird in der längsten Achse gemessen und angegeben, etwa: Korngröße bis zu 5 mm.

2. Plastizität.

Zur Feststellung der Plastizität wird der Ton mit so viel Wasser angemacht, daß er sich gut durchkneten läßt, ohne zu schmieren. In diesem Zustande wird das Gewicht der eine Achterform von 70 cbm ausfüllenden Menge festgestellt. Diese Gewichtsmenge gibt gewisse Anhaltspunkte für die Plastizität des Tones, insofern die plastischen Tone das geringere spezifische Gewicht aufweisen. Da indeß in den Tonen noch andere Stoffe enthalten sein können, die das spezifische Gewicht des Tones beeinträchtigen, so ist diese Bestimmung lediglich als ein Hilfsmittel anzusehen, das nur annähernden Aufschluß über die Plastizität gibt. Immerhin läßt sich diese Bestimmung unter Berücksichtigung der anderen einschlägigen Verhältnisse für die Verarbeitung der Tone verwerten. Ist diese Form mit der plastisch gemachten Tonmasse angefüllt, so wird die überstehende Masse mit einem eisernen Lineal abgestrichen. Zu diesem Zwecke legt man die mit Masse überfüllte Form auf eine starke Glasplatte, benetzt das Lineal mit Wasser und streicht über die messingene Achterform weg, bis die Oberfläche der Masse mit der Achterform gleich hoch steht und eine glatte, fehlerfreie Fläche bildet. Hierauf wird die Form umgedreht und das Glattstreichen auch auf der anderen Fläche des Formlings ausgeführt. Auf diese Weise werden Tonkörper erhalten, welche die Form vollkommen ausfüllen, deren Gewicht festgestellt wird. Hochplastische, sehr fette Tone pflegen nach diesem Verfahren ein Gewicht von 120 g und darunter aufzuweisen. Beträgt das Gewicht 120—125 g, so ist der Ton hochplastisch und fett, bei 125—130 g Gewicht gut plastisch, bei 130—135 g Gewicht ist der Ton hinreichend plastisch und bei 135—140 g gering plastisch und mager. Den größten Einfluß übt bei dieser Bestimmung der kohlensaure Kalk, der, in größeren Mengen im Ton enthalten, das spezifische Gewicht desselben bedeutend herabdrückt und daher leicht zu Trugschlüssen Veranlassung geben kann, wenn man ihn nicht berücksichtigt.

Nach der Plastizität und Kittkraft eines Tones richtet sich die Magerung desselben. Für die angegebenen Plastizitätsgrade kann man den Tonen noch 10—50 Proz. Magerungsmittel zufügen, um brauchbare Massen für die Fabrikation zu gewinnen. Für die Magerung ist das Verhalten eines Tones beim Trocknen und Brennen zu berücksichtigen.

Für den Grad der Plastizität eines Tones ist auch die Zugfestigkeit des in der Achterform verformten und darauf getrockneten Tones benutzt worden, doch will es scheinen, als ob die so ermittelte Zugfestigkeit mehr für die Kittkraft, als für die Plastizität in Betracht kommt. Die bezüglichen Eigenschaften der Tone greifen indes so ineinander über, daß an eine Einzelbestimmung jeder Eigenschaft kaum zu denken ist. Wie dem aber auch sei, die Ermittelung der Zugfestigkeit lufttrockener Tonkörper erfordert viel Zeit und erhöhte Aufmerksamkeit, so daß dieselbe als technische Prüfungsmethode für gewöhnlich nicht benutzt werden kann.

3. Verhalten der Tone beim Trocknen.

Das Verhalten der Tone beim Trocknen erstreckt sich auf die Ermittelung der Trockenschwindung und der Eigenschaften, die der Ton beim Trocknen annimmt. Zur Ermittelung der Trockenschwindung stellt man aus der plastisch gemachten Tonmasse kleine Probesteinchen in der Größe von 9 . 4,5 . 2 cm her, was mit einer kleinen Form aus Holz oder Zink geschieht. Diese Probesteinchen werden sofort nach der Formung mit einer Schwindemarke versehen, gewogen und dann dem Trocknen überlassen. Für die Schwindemarke benutzt man einen Stellzirkel mit scharfen Spitzen. Mit diesem werden auf einem Maßstabe genau 5 cm abgegriffen, mit welcher Zirkelstellung ein Kreisbogen auf dem Probesteinchen geschlagen wird. Nach dem Trocknen wird der Radius des Kreisbogens zurückgemessen und die sich ergebende Differenz, mit 20 multipliziert, ergibt die Trockenschwindung in Prozenten. Für die Trockenschwindung ist die Menge des Anmachewassers von Einfluß; dieses ergibt sich aus der Differenz der Gewichte der frisch verformten und getrockneten Probe. Dasselbe wird auf die lufttrockene Masse bezogen in Prozenten berechnet. Schwindung und Anmachewasser werden etwa wie folgt ausgedrückt: Der Ton schwindet bei 20 Proz. Anmachewasser um 10 Proz. linear bis zur Lufttrockene. Die getrockneten Proben müssen noch folgende Eigenschaften haben: sie sollen frei von Rissen, scharfkantig und vollflächig sein. Die dadurch bedingten Fehler sind meist auf zu hohe Plastizität zurückzuführen und können dann durch geeignete Magerung beseitigt werden. Daß die getrockneten Proben die für ihre weitere Behandlung erforderliche Festigkeit haben müssen, dürfte selbstverständlich sein.

4. Verhalten der Tone beim Brennen.

Um das Verhalten der Tone beim Brennen festzustellen, bedient man sich eines kleinen Ofens, der überall da, wo Gas vorhanden ist, aus praktischen Gründen damit beheizt wird. Hierzu können die für

Gas eingerichteten Versuchsöfen von Seger, Heinecke oder andere Muffelöfen zur Anwendung kommen. Die getrockneten Probesteinchen werden bei verschiedenen Temperaturen gebrannt, zu deren Kontrolle Segerkegel benutzt werden. Man beginnt gewöhnlich bei 950° C. Für die Prüfung kommen die beim Brennen erlangten Eigenschaften der Tone in Betracht. Sie beziehen sich auf Aussehen, Farbe, Porosität, Sinterungsfähigkeit und Brennschwindung. Was das Aussehen der gebrannten Tone betrifft, so sollen sie rissefrei und reinfarbig sein. Die Risse können sowohl durch zu große Plastizität als auch durch zu große Magerkeit, sowie durch grobe Beimengungen bedingt sein. Die erstere Ursache läßt sich aus der großen Schwindung erkennen und kann sich bemerkbar machen, wenn die Gesamtschwindung, d. i. Trocken- und Brennschwindung zusammen, über 12 Proz. beträgt. Zur Abhilfe ist Magerung geboten. Zu magere Tone neigen beim Brennen ebenfalls zum Reißen. Solche Tone sind nur bis zu einem gewissen Grade für Fabrikationszwecke verwendbar. Werden die Risse durch grobe Beimengungen verursacht, so läßt sich dies beim Durchschlagen des gebrannten Steinchens an dem eingelagerten Mineral erkennen. Um diesen Fehler zu vermeiden, müssen die groben Beimengungen entweder aus dem Ton entfernt oder hinreichend zerkleinert werden.

Wichtig ist die Reinfarbigkeit der Fabrikate in allen Fällen, wo es sich um die Herstellung besserer Tonwaren handelt. Dafür kommen in erster Linie die in den Tonen enthaltenen löslichen Salze in Betracht. Meist sind es schwefelsaure Salze, wie Gips und schwefelsaure Magnesia, die Verfärbungen an Tonwaren hervorrufen. Sind solche vorhanden, so müssen sie bestimmt werden. Es geschieht dies durch Auslaugen der Tone mit schwach angesäuertem Wasser. Zu diesem Zweck werden 25 g Tonpulver aus einer Durchschnittsprobe in einer Porzellanschale mit 100 ccm Wasser übergossen und einige Tropfen verdünnte Salzsäure zugefügt. Sind kohlensaure Salze in dem Ton enthalten, so müssen diese zuvor durch Salzsäure zersetzt werden, was in der Schale bei aufgelegtem Uhrglas unter Erwärmen geschehen kann. Das Auslaugen des Tones erfolgt durch Erwärmen der Porzellanschale mit ihrem Inhalt auf dem Wasserbad und wird so lange fortgesetzt, bis eine abfiltrierte Probe keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr erkennen läßt. Das Erwärmen geschieht stets so lange, bis die überstehende Flüssigkeit klar ist, was nach kurzer Zeit des Erhitzens einzutreten pflegt. Die überstehende klare Flüssigkeit wird, ohne zu filtrieren, in ein Becherglas gegossen. Erst wenn der Ton vollständig ausgezogen ist, wird die gesamte klare Flüssigkeit filtriert. Wird diese nicht klar, so läßt sich dies durch Erwärmen erreichen. Die filtrierte Flüssigkeit wird auf ein bestimmtes Maß gebracht, sei es durch Einengen oder weiteres Verdünnen, und davon die

Hälfte zur Bestimmung der Schwefelsäure, die andere Hälfte zur Bestimmung von Kalk und Magnesia verwendet. Sind kohlensaure Salze im Ton enthalten, so muß man entweder mit der Bestimmung der Schwefelsäure vorlieb nehmen oder ein anderes Verfahren einschlagen. Dies besteht darin, daß der Ton mit reinem Wasser ausgelaugt und die trübe Flüssigkeit mit Kalkwasser geklärt wird. Zu diesem Zweck verfährt man genau so, wie vorstehend angegeben, mit dem Unterschiede, daß zum Auslaugen reines Wasser benutzt wird. Die trübe Lösung wird darauf mit Kalkwasser versetzt, Kohlensäure eingeleitet, bis die Flüssigkeit damit gesättigt ist, und hierauf der in Lösung gegangene kohlensaure Kalk durch Kochen gefällt, der die feinen Tonteilchen mit sich reißt und so die Klärung bewirkt. Die klare Lösung wird dann, wie oben angegeben, zur Bestimmung der Schwefelsäure, des Kalkes und der Magnesia benutzt. Der so gewonnene Auszug kann aber auch zur Bestimmung aller im Ton enthaltenen löslichen Salze dienen. Verursacht die vorhandene Menge an schwefelsauren Salzen Verfärbungen, so muß der Ton zwecks Herstellung reinfarbiger Waren mit einer entsprechenden Menge eines Barytsalzes versetzt werden. Hierfür kommt kohlensaurer Baryt sowie Chlorbaryum in Betracht. Dem ersteren ist der Vorzug zu geben, weil ein etwaiger Überschuß an solchem der Reinfarbigkeit der Tone nicht schadet. Man benutzt hiervon gewöhnlich die doppelte erforderliche Menge und macht den Zusatz kurz vor dem Verformen. Bei Verwendung von Chlorbaryum muß die Zuschlagsmenge genau dem Gehalte an Schwefelsäure entsprechen, wenn man des Erfolges sicher sein will. In einzelnen Betrieben werden auch beide zusammen angewandt, wodurch einem Überschuß an Chlorbaryum vorgebeugt wird. Verfärbungen der Fabrikate durch schwefelsaure Salze können auch durch im Ton enthaltenen Schwefelkies und kohlensauren Kalk verursacht werden. Beide setzen sich bekanntlich bei der Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit leicht in schwefelsaure Salze um, weshalb man derartige Tone nicht lange der Einwirkung der Luft aussetzen darf, wenn reinfarbige Waren daraus erzielt werden sollen. Auch das Vorhandensein von kohlensaurem Kalk allein kann die Ursache zur Bildung von verfärbendem, schwefelsaurem Kalk werden, wobei die Schwefelsäure auf den Schwefelgehalt des Brennstoffes zurückzuführen ist. Diese Verfärbungen entstehen während des Brennprozesses und sind die damit behafteten Waren unter der Bezeichnung „rotgeflammte Waren“ bekannt. Man vermeidet bezw. zerstört derartige Verfärbungen durch abwechselndes Brennen mit oxydierendem und reduzierendem Feuer, wodurch der schwefelsaure Kalk wieder reduziert wird.

Außer den schwefelsauren Salzen sind es namentlich Vanadinverbindungen, die an Tonwaren Verfärbungen hervorrufen (vgl. d. B.

S. 612). Diese grünlich-gelben Verfärbungen pflegen nur an schwach gebrannten Fabrikaten aufzutreten und kommen nach dem Brand erst zur Erscheinung, wenn die Fabrikate angenäßt werden. In diesem Zustande lassen sie sich mit heißem Wasser leicht lösen und können dann nachgewiesen werden. Man beugt solchen Verfärbungen durch hinreichend scharfen Brand vor.

Die Brandfarbe ist eine charakteristische Eigenheit eines jeden Tones. Sie ist in erster Linie durch den Gehalt des Tones an Eisenoxyd bedingt und hängt außerdem von dem Verhältnis des Eisenoxydgehalts zu den übrigen Bestandteilen, namentlich zur Tonerde und zum Kalk, ab. So brennen sich kalkreiche Tone mit geringem Eisenoxydgehalt weiß. Es ist dies stets der Fall, wenn das Verhältnis des Gehalts an Eisenoxyd zur Tonerde 1 : 15 entspricht oder darüber hinausgeht. Tone, deren Gehalt an Eisenoxyd zur Tonerde 1 : 10 beträgt, brennen sich gelb und sobald bei einem kalkarmen Ton die Tonerde nur 2—3mal mehr als das Eisenoxyd beträgt, ist die Brandfarbe rot. Kalkhaltige Tone brennen sich noch rot, wenn der Gehalt an Kalkerde denjenigen des Eisenoxyds nicht um das $1^1/_2$fache übersteigt. Alle kalkreicheren Tone brennen sich gelb, wenn die Brenntemperatur 900° C. überschreitet. Es wird hierbei vorausgesetzt, daß alle in Betracht kommenden Bestandteile in fein verteiltem Zustande im Ton enthalten sind.

Für die beim Brennen erlangte Dichte gibt uns die Bestimmung der Porosität Aufschluß. Im allgemeinen brennt sich ein Ton um so dichter, je schärfer er gebrannt wird, doch ist dies keineswegs immer der Fall. Um ein Bild über das Verhalten eines Tones beim Brennen zu gewinnen, wird die Porosität (vgl. d. B. S. 603) der bei verschiedenen Temperaturen gebrannten Probesteinchen festgestellt. Zu diesem Zweck wird jedes Steinchen gewogen, Gewicht und Brenntemperatur mit einer Bleifeder darauf notiert und in siedendes Wasser gelegt. Nach dem Erkalten wird wieder gewogen und die aufgenommene Wassermenge gilt als Maßstab für die Porosität, die auf das Steingewicht bezogen in Prozenten ausgedrückt wird. Für die Porositätsbestimmung ist es wichtig, daß die Poren vollkommen mit Wasser angefüllt sind. Man läßt daher die Proben mindestens 12 Stunden im Wasser liegen. Vor dem Wägen sind die Proben mittels eines Handtuches von dem auf der Oberfläche haftenden Wasser zu befreien.

Von großer Bedeutung für die Beurteilung eines Tones ist seine Sinterungsfähigkeit. Unter Sinterung versteht man die Erreichung nicht nur der größten, sondern auch einer möglichst vollkommenen Dichte. Bei seiner vollkommenen Dichte soll der Ton entweder kein Wasser oder doch nur ganz geringe Mengen davon aufnehmen. Man unterscheidet die bei der Sinterung erlangte Dichte nach den verschiedenen

Eigenschaften, die der Ton dabei anzunehmen pflegt, und spricht von porzellanartiger, steinzeugartiger oder klinkerartiger Dichte. Bei der Bezeichnung der Dichte wird eine kurze Bemerkung über den Bruch gegeben, den das Steinchen beim Durchschlagen zeigt, etwa wie folgt: muscheliger oder erdiger, mehr oder weniger glänzender Bruch. Den Sinterungspunkt stellt die Brenntemperatur dar, bei welcher die Sinterung eintritt. Er darf nicht mit dem Schmelzpunkt verwechselt werden. Im allgemeinen ist ein Ton für fabrikatorische Zwecke um so geeigneter, je weiter Sinterungspunkt und Schmelzpunkt voneinander entfernt liegen. Manche Tone neigen beim Brennen zum Aufblähen. Sie schwellen in diesem Falle plötzlich stark an, verlieren die Gestalt und zeigen auf der Bruchfläche ein großporiges, löcheriges Gefüge, von bimssteinartigem Aussehen. Dieses Aufblähen ist auf eine plötzliche Entwickelung von Gasen im Innern des Tonkörpers zurückzuführen, die nicht so rasch entweichen können, als sie sich entwickeln. Zur Vermeidung dieses Übelstandes ist langsames Brennen und geeignete Magerung vorteilhaft.

Die Brennschwindung ist die Schwindung, welche der Ton im Feuer erleidet. Sie ist je nach dem Brenngrade verschieden und wird wie die Trockenschwindung mit Hilfe einer Schwindemarke bestimmt. Für den Grad der Brennschwindung kommen namentlich zwei Umstände in Betracht, nämlich die sich beim Brennen zusammenziehende Tonsubstanz und der beim Brennen aufschwellende Quarz. Je nachdem der eine oder andere dieser Bestandteile im Tone vorherrscht, wird die Brennschwindung eine größere oder geringere sein, ja es kommt vor, daß Tone beim Brennen an Volumen zunehmen, sich also ausdehnen, anstatt zu schwinden. Die Brennschwindung bezw. die Ausdehnung wird wie die Trockenschwindung in Prozenten linear ausgedrückt.

5. Feuerfestigkeit.

Die Feuerfestigkeit gibt uns darüber Auskunft, welche Temperatur ein Ton auszuhalten vermag, ohne zu schmelzen oder zu deformieren. Da alle Tone in gewissem Grade feuerfest sind, so hat man auch die gewöhnlichen Tone von den hochfeuerfesten oder feuerfesten im engeren Sinn unterschieden. Es kommen für die Bestimmung der Feuerfestigkeit der Tone hauptsächlich zwei Methoden in Betracht. Bischof benutzt zur Feststellung der Feuerfestigkeit eine Anzahl Tone, Normaltone genannt. Seger legt der Feuerfestigkeitsprüfung die elf höchst schmelzenden Nummern der Segerkegelreihe zu Grunde.

Wir lassen hier zunächst die Methode Bischofs nach dessen eigenen Angaben folgen (S. 583 bis 589).

„*Glühen der Proben.* Das Glühen der Proben geschieht am geeignetsten in dem Devilleschen Ofen[1]), wobei auf eine größtmögliche Gleichmäßigkeit der vorzunehmenden einzelnen Operationen zu achten ist, so hinsichtlich der Luftzuführung, die durch ein angebrachtes Manometer zu kontrollieren ist, des Brennmaterials, des Schürens, des Glühtiegels und dessen Stellung, wie dessen äußerer und innerer Dimensionsverhältnisse. Sehr empfehlenswert ist dabei, sich einer Kontrollprobe zu bedienen, so z. B. eines Gemenges aus 1 Gewichtsteil reiner Tonerde mit 1, $1^2/_{10}$ und $1^4/_{10}$ u. s. w. Gewichtsteil reiner Kieselsäure und je das Gemenge mit 1 Gewichtsteil des besten feuerfesten Tones versetzt, woraus dann zuletzt kleine Zylinderproben geformt werden. Mit Hilfe dieser Zylinderchen als Pyroskope läßt sich aus deren Veränderung nach dem Glühen, namentlich aus der Stellung gegeneinander, der je erreichte Hitzegrad sehr bestimmt kennzeichnen und stets wiederfinden. Mit den hierbei zu erlangenden maßgebenden Glüherscheinungen muß man als Vorbedingung sich durch mehrmals wiederholte Glühversuche ebenso genau als sicher vertraut gemacht haben.

Zur Kontrolle über die Gleichmäßigkeit der Hitze oder deren Verschiedenheit an verschiedenen Punkten im Innern des Prüfungstiegels ist das einfachste Mittel, Proben derselben Art gleichsam als Wächter an verschiedenen Stellen anzubringen.

Methoden. Gehen wir über zu den bei der pyrometrischen Bestimmungsweise angewendeten Methoden oder den dabei geltenden Regeln und schicken vorerst einige allgemeine Gesichtspunkte voraus. Selbstverständlich ist das mittels vergleichender Ermittelungen zu erzielende pyrometrische Resultat um so verläßlicher, je mehr dasselbe einerseits auf dem gleichen Glühbefunde mehrfach abgeänderter Versuche begründet wird, und andererseits sind die Schlüsse mehr sichere, wenn sie aus zutreffenden Daten in verschiedenen Temperaturen abgeleitet werden. Eine wiederholte Übereinstimmung gewisser Merkmale gestattet bestimmte Schlüsse zu ziehen, wohin namentlich gehört, der pyrometrischen Beurteilung stets mindestens zwei verschiedene und in bestimmter Weise kontrollierte Temperaturen[2]) zu Grunde zu legen, d. h. außer einem höheren und einem je nach dem Ausfall der Glüherscheinungen herabgeminderten Hitzgrade schließlich mehrere geringere, welche letztere

---

[1]) Der von dem Verf. abgeänderte und zu diesen Glühproben besonders hinsichtlich der geeignetsten Verhältnisse der Wand- und Schachtstärke und dessen Höhe auf Grund zahlreicher Versuche ausprobierte Devillesche Ofen findet sich beschrieben in Dr. Carl Bischof „Die feuerfesten Tone", Leipzig 1895, S. 131 ff.

[2]) s. „Die feuerfesten Tone" n. Aufl. S. 183.

insbesondere zur Ermittelung der Brandfarbe, sowie des Schwindens etc. dienen.

Wenden wir uns zu den sich ergebenden Regeln, die bei der Ausführung der einzelnen Methoden zu beachten sind und wovon mit Bezug auf das Gesagte die wichtigsten hier in bestimmten abschließenden Sätzen zusammengestellt werden sollen.

1. Muß als Hauptsatz für derartige Ermittelungen gelten, daß sich, wie bereits angedeutet wurde, dieselben nicht auf nur einen Schmelzversuch beschränken oder nie mit einem einmaligen Glühbefunde begnügen dürfen, da alsdann nicht bloß ein überhaupt ausreichender Anhalt, sondern sich, was ungleich gefährlicher, nachweislich Fehler einschleichen und ungünstigenfalls sogar starke Irrungen vorkommen können[1]).

2. Kann nicht oft genug daran erinnert werden, daß sich die Daten für die Beurteilung der feuerfesten Tone je nach der Prüfungstemperatur ändern, welche daher unerläßlich so bestimmt als möglich mittels Pyrometer oder mit Beziehung auf sonstige dafür erprobte Anhaltspunkte jedesmal anzugeben ist, da je nach dem angewendeten Hitzgrade das Maß für das Einordnen, sowie die pyrometrische Stellung wechselt, und liegt hierin die Begründung, weshalb notwendig für die zu befolgende Methode eine nochmalige und selbstredend bei irgend einem auftauchenden Zweifel zu wiederholende und je nach dem vorliegenden Fall mannigfach abgeänderte Glühungen vorzunehmen sind, oder es ist nochmals zusammengefaßt nur ein erschöpfendes und sicheres Schlußresultat mittels einer Reihe unter sich stimmender Daten festzustellen. Eine sowohl zu geringe wie andererseits auch allzu hohe Prüfungstemperatur sind mit eigentümlichen Fehlerquellen verbunden. Erstere führt unversehens zu Täuschungen und darf keinenfalls daraus ohne positive Versuche auf das Verhalten in höherer Temperatur geschlossen werden. Bei sehr hoch gesteigerter Temperatur, welche indes immerhin vor zu günstiger Beurteilung behütet, darf nicht übersehen werden, daß alsdann andere Umstände, wie Verstäubung, auch etwa Verflüchtigung, sowie die Einbettungs- und Berührungsmittel und auch auf die Art des Tiegelmaterials oder der Schlacke, Asche, begünstigt durch die hohe Temperatur, die Reinheit und damit Sicherheit des Resultats verschiedentlich zu beeinflussen vermögen. Ferner ist bei manchen Tonen, welche z. B. in geringerer Temperatur gleiche Glüherscheinungen zeigen, dann aber in höherer eine abweichende oder verschiedene Stellung einnehmen, einem solchen Nichtparallelgehen der

[1]) „Die feuerfesten Tone“ S. 184 ff., sowie der Verf. „Die Giroder Tone“, Sprechsaal 1898, No. 7—10.

Schmelzzeichen die größte Aufmerksamkeit zuzuwenden, behufs Klarstellung scheinbarer Widersprüche.

3. Es kommt daher wie bei allen nicht völlig absoluten und daher mehr relativen Ermittelungen darauf an, Durchschnittszahlen einzusetzen und sich mittlere Werte aus mehreren und zusammenstimmenden, verschiedenen Glühungen zu verschaffen und darauf das pyrometrische Urteil zu begründen.

Weiterhin läßt sich in Verfolg der aufgestellten Regeln für die Praxis gewissermaßen ein und jetzt weit vorherrschend vom Verf. befolgter Mittelweg einschlagen.

Man bestimmt mittels der letztgenannten Methode gewisse allgemeiner bekannte Tone, welche gleichsam als Marksteine oder Normaltone[1]) festgestellt werden, und vergleicht nun im Feuer irgend einen fraglichen Ton mit diesen, indem hiermit in gleicher Weise die Proben der bekannten Normaltone einem bestimmten, keinenfalls zu geringen, doch bei den pyrometrisch höher stehenden Tonen mehr zu steigernden Hitzgrade als bei den pyrometrisch niedriger stehenden unterworfen werden und beobachtet wird, mit welchem der normgebenden Tone der zu prüfende zusammenfällt oder welchem er sich mehr oder weniger nähert. Selbstredend sind dabei ebenso wie vorhin die genannten Vorsichtsmaßregeln beim Glühen, sowie die angegebenen Kontrollierungen und das Übereinstimmen je verschiedener, absichtlich abgeänderter Vergleichsmomente, sowie das Aussetzen der Proben verschiedenen Temperaturen in gleicher Weise streng zu beachten. Man schließt bei diesem Verfahren ganz eigentlich aus dem Bekannten auf das Unbekannte, wobei, eine je größere Sicherheit man sich in der Beobachtung der einzelnen Glüherscheinungen durch umfassende Vorübung mit den aufgestellten Normen verschafft hat, um so zutreffender der Schluß oder das Urteil ausfallen wird.

Die Normaltone. Eingehend finden sich beschrieben die zu den Feuerfestigkeitsprüfungen benutzten natürlichen Tone, als Normaltone bezeichnet, in dem wiederholt zitierten Buche des Verfassers, worauf wir kurz verweisen. Besonders ist daselbst besprochen die Aufgabe der Normaltone und deren Ziel, die Bestimmungsweise des pyrometrischen Abstandes unter denselben mit Hilfe des oben angeführten Titriergemenges von Tonerde und Kieselsäure, sowie die entschiedenen Vorzüge, welche die Normaltone beim Einordnen der feuerfesten Tone künstlichen Gemengen gegenüber bieten. Hier nur kurz besprochen, besteht die Aufgabe und das Ziel der Normaltone darin, Normen für die pyrometrische Bestimmungsweise der Tone in möglichst zuverlässigen und vergleichbaren

[1]) „Die feuerfesten Tone", n. Aufl., S. 142.

Zahlen auszudrücken, und sollen sie neben engster und stetiger Fühlung mit der immerzu fortschreitenden Fabrikation, der Erfahrung im großen, eine stets wechselseitige Kontrolle und Vervollständigung unter sich und gegenüber den zu prüfenden Tonen ausüben.

Zur Ermittelung des pyrometrischen Abstandes unter den Normaltonen wurden dieselben in Bezug auf ihre größere oder geringere Schmelzbarkeit mit einem Zusatz aus gleichen Gewichtsmengen reiner Kieselsäure und Tonerde, welcher kurzweg mit Normalzusatz bezeichnet werden mag, gewissermaßen titriert, wie oben bereits dargelegt wurde. Hierbei galt das Verhalten des höchststehenden Tones der ersten Klasse, mit dem Zusatz in gleicher (also einfacher) Menge Normalzusatz versetzt und in einer bestimmten Prüfungshitze geglüht, als Maßstab. Die so gekennzeichnete Feuerfestigkeit (F) jenes obersten Normaltones von Altwasser wurde der Einfachheit wegen kurzweg = 100 gesetzt. Da nämlich die pyrometrische Untersuchung ergab, daß die Schwerschmelz barkeit des obersten Normaltones sehr nahe mit der des Normalzusatzes zusammenfällt und daher pyrometrisch als identisch gelten darf, ist es gerechtfertigt, für die Aufstellung der Skala den bezeichneten Normalton für sich als Einheit zu setzen. Bei einem Tone, welcher nur den zweifachen Zusatz erfordert, um sich in gleicher Prüfungshitze ebenso schwer schmelzbar zu verhalten, ist $F = 100 - 2$, oder um eine Skala mit größeren Zwischenrämen zu bekommen, wurde diese Zusatzmenge stets mit demselben Faktor, und zwar 10 multipliziert. Es stellt sich demnach für einen solchen Ton $F = 100 - (2 \times 10) = 80$ oder auf 100 bezogen = 80 Proz. Bei einem Tone, welcher also drei Zusatzteile erhielt, ist $F = 100 - (3 \times 10) = 70$, d. h. der Ton ist ein 70proz. u. s. w. Allgemein: die Gewichtsmenge des Normalzusatzes resp. dessen Zahl mit 10 multipliziert und das Produkt von 100 abgezogen, gibt den Grad der Feuerbeständigkeit in der bezeichneten Weise auf 100 bezogen oder in Prozenten an.

Als Vorzüge sind hervorzuheben:

Dieselben geben einen nicht allein unmittelbaren, sondern auch praktischen Anhalt, wobei statt eines Tones immer gleichzeitig mehrere in systematischer Ordnung unter, wie gesagt, stets gegenseitiger pyrometrischer und analytischer Kontrolle[1]) maßgebend sind. Es ergeben sich so stets eine Menge von Anhaltspunkten, die unter sich stimmend das Urteil vervollständigen. Jeder in den verschiedensten Beziehungen untersuchte und in seinen Eigenschaften individualisierte Normalton vermag ein vielseitig beleuchtetes und daher umfassendes Bild zu geben, welches um so vollständiger und in übersichtlicher

[1]) Chemisches und pyrometrisches Resultat müssen stimmen.

Weise zuläßt, Schlüsse zu ziehen. Fast alle Normaltone bilden die Repräsentanten je einer bestimmten Tongruppe. Sie ermöglichen daher, nicht bloß zu ermitteln, welche Stellung die zu prüfenden Tone dazu einnehmen, ob letztere sich denselben mehr oder weniger nähern, oder im günstigen, nicht allzu selten vorkommenden Falle sich damit identifizieren, sondern welcher Gruppe sie überhaupt angehören, oder welche Abweichungen stattfinden, die geeignet sind, neuen und im gegebenen Falle wissenschaftlich zu verfolgenden Aufschluß zu bringen. Hierdurch wird dem geprüften Tone sofort ein ganz bestimmter Platz angewiesen, welcher sich, wie weiter unten folgt, stetig schärfer und überzeugender bis zur vollen Gewißheit präzisieren läßt. Die fast als Regel bei der Prüfung der feuerfesten Tone gestellte Frage, welchem unter bekannten Tonen dieselben gleichkommen oder selbst als Ersatz dienen können, erledigt sich mit der Anwendung der Normaltone unmittelbar von selbst. Bei dieser Prüfungsmethode unterstützt also, wie wir wiederholen und die Versuche zeigen, einerseits die immer mehr erschöpfende Untersuchung der Normaltone deren Kenntnis und erleichtert die der damit zu vergleichenden Tone, als andererseits jede neue pyrometrische Feststellung die Kenntnis der feuerfesten Tone überhaupt fördert. Die Methode beruht daher, wie schon oben berührt wurde, auf der eindringendsten sachlichen Gegenseitigkeit, womit die Anhaltspunkte vermehrt und doch zugleich die Ausführung vereinfacht wird.

Ferner bieten die natürlichen Tone gegenüber künstlichen Gemengen mehrfache besondere Vorzüge. Die Schmelzerscheinungen der künstlichen Mischungen lassen sich, was nicht übersehen werden darf, nicht unmittelbar vergleichen, und doch muß bei pyrometrischen Vergleichsbestimmungen als notwendige Bedingung gelten, einen gleichen oder mindestens ähnlichen Anhalt in den Glüherscheinungen dem gegenübergestellten Versuchsobjekte vor Augen zu führen; je unähnlicher sich aber eine schmelzende Masse einem schmelzenden Tone gegenüber verhält, umsomehr wird ein sicherer Schluß oder, worauf es ankommt, das scharfe Einordnen erschwert. Bei künstlichen Mischungen, welche aus einem mechanischen Gemenge pulverisierter und in ihrer Beschaffenheit wechselnder Bestandteile bestehen, fehlt diese Ähnlichkeit der Glüherscheinungen.

Nachteile der Normaltone. Man hat gegen die Aufstellung der Normaltone eingewandt, daß sie beschränkt zu haben und nicht allgemein zugänglich seien. Diesem Vorwurf widersprechen die tatsächlichen Verhältnisse, wonach die gewählten Tone meist in sehr ausgedehnter Ablagerung vorkommen und je einen bedeutenden Handelsartikel bilden.

Bei der Beschaffung der Normaltone ist zur sicheren Kontrolle je des gleichen Materials an einem völligen Zutreffen der eingehendst ermittelten pyrometrischen wie analytischen Merkmale streng festzuhalten. Liefern auch, was vom streng wissenschaftlichen Standpunkt aus noch zu bemerken ist, die Normaltone keine absoluten Resultate, so geben sie doch als pyrometrisches Vergleichsmittel in der Regel einen recht zufriedenstellenden und nicht selten einen völlig zutreffenden Anhalt.

Gang der pyrometrischen Untersuchung der Tone. 1. Kurz gefaßt ist bei den pyrometrischen Ermittelungen folgender Gang[1]) zu befolgen, der zu einem sicheren Ziele führt und beispielsweise hier angeführt werden soll. Vorerst werden auf Grund von Vorglühungen die Daten gesammelt, welche für die weitere Bestimmungsweise als Wegweiser zu dienen haben und zu erkennen geben, wie die Versuche am zweckmäßigsten eingerichtet werden müssen, welche Temperatur oder Prüfungshitze zur Erzielung bestimmter Formänderung in Betracht kommt, und auch welche Form oder Behandlung der Glühproben anzuwenden ist und schließlich, welches Vergleichsmaterial oder welcher der bekannten Normaltone heranzuziehen ist. Es handelt sich dann darum, unter verschiedenen Abänderungen der Glühungen hinsichtlich der Ausführung wie Umstände in erwähnter Weise eine wiederholte tunlichst nahe Übereinstimmung der Daten zu erlangen, welche, wenn sie wenigstens durchschnittlich zutreffen, endlich die Kontrolle der Zuverlässigkeit für das Gesamtergebnis abzugeben haben.

Kommen dann hierzu ergänzend verläßliche und zusammenstimmende analytische Bestimmungen, so gewinnt damit das pyrometrische Urteil umsomehr an Vollständigkeit wie Gewißheit.

2. Als Prinzip gilt für die Feuerfestigkeitsprüfung meist eine stetige Steigerung der Temperatur und ein immer engeres und mehr und mehr bis zum Zutreffen verschärftes Vergleichen in gesteigerter oder auch im besonderen Falle in abnehmender Temperatur mit dem oder den jedesmal in Frage kommenden Normaltonen oder den etwaigen Vergleichstonen überhaupt oder auch anderen Anhaltspunkten, woran sich, auf Grund der verschiedenen Versuche, die zu beachtende Aufgabe knüpft, die regelrechten und wiederkehrenden Schmelzmerkmale von den unbestimmten zu unterscheiden, um sich auf erstere um so zuverlässiger zu stützen.

3. Führen wir noch die Kennzeichen oder Schmelzmerkmale an, welche bei der pyrometrischen Untersuchung zu beobachten sind, sowie überhaupt die Ausgangspunkte für die pyrometrischen Schlußfolgerungen bilden. Nach geschehener Glühung der zu prüfenden Tonprobe fragt es

[1]) Man vgl. die oben zitierten Giroder Tone.

sich, abgesehen von einer Änderung der Farbe, des Volumens oder der Festigkeit, ob sich dieselbe unversehrt erhalten hat oder wenig angegriffen erscheint, oder ob sich infolge der angewendeten Temperatur, welche je nach der erreichten Höhe ein Maß für die Schmelzbarkeit abgibt und besonders mit Bezug auf die mitgeglühten Normaltone eine Veränderung und namentlich Formänderung zeigt.

4. Was die Kennzeichen des beginnenden Schmelzens der Tone angeht, so stellt sich als erstes Zeichen die Bildung eines Hautüberzugs ein, welcher schwach, nur ölig, stärker, abfließend, email- und selbst glasartig sein kann. Ein Schmelzzeichen für die innere Masse gibt der Bruch der geglühten Probe ab, welcher einzel-, klein- oder großlöcherig bis bimssteinartig oder blasig und höhlig, je nach der angewandten Prüfungstemperatur, sowie der Verschiedenheit des untersuchten Tones erscheint. Hinsichtlich der Erhaltung der Form ist dieselbe entweder unverändert oder mehr oder weniger anders gestaltet. So geht z. B. eine Zylinderprobe mit der Steigerung der Temperatur, abgesehen von etwaigen Übergangsstufen, in Kegel-, Kugel-, Halbkugel- und dann Tropfenform über, und endlich breitet sich der Tropfen wulstförmig oder völlig aus bis zu einem gänzlichen Zerfließen und Einsaugen. Schmilzt der Ton zu einem Email oder Glas, so gibt die Glasbildung ein Zeichen für die leichtere Schmelzbarkeit überhaupt ab.

5. Zum Schlusse möge daran erinnert werden, daß das in Befolgung des beschriebenen Ganges erzielte Gesamtergebnis ein unmittelbares ist. Das mehrfach wiederholte Zusammenstimmen deutlicher und verschieden abgeänderter pyrometrischer Daten ist dabei maßgebend, wodurch dann den gemachten pyrometrischen Schlußfolgerungen statt eines subjektiven und ab- oder zugebenden Wähnens eine objektive und tatsächliche Gewißheit verschafft wird.

6. Hinsichtlich der besonderen pyrometrischen Prüfungsweise verschiedener Materialien, und zwar außer den Tonen die der feuerfesten Fabrikate, des Quarzes und der Sandsteine, des Graphits und der Graphittiegelmasse, sei verwiesen auf „Die feuerfesten Tone“ S. 140 u. 141.“

Feuerfestigkeit nach Seger und Seger-Kegel.

Seger[1]) benutzt zur Prüfung der Tone auf Feuerfestigkeit ebenfalls den Devilleschen Ofen. Die zum Vergleich dienenden Seger-Kegel haben vor den Bischofschen Normaltonen den Vorzug, daß sie in gebrauchsfertigem Zustande im Handel zu haben sind und daß die Zusammensetzung derselben einer stetigen Kontrolle unterzogen wird,

[1]) Segers Ges. Schriften, Berlin 1896, S. 417 ff.

wodurch man die Gewißheit hat, stets dieselben Vergleichsobjekte verwenden zu können. Die für Feuerfestigkeitsprüfungen benutzten Seger-Kegel haben die Gestalt von Tetraedern, deren Höhe ca. 2 cm und deren Grundkante ca. 1 cm mißt. Der höchst schmelzende Seger-Kegel No. 36 besteht aus Rakonitzer Schieferton, der zweite aus geschlämmtem Zettlitzer Kaolin (No. 35). Die übrigen sind Mischungen aus Zettlitzer Kaolin und reinem Quarz nach äquivalenten Mengen. Mit Zunahme des Quarzgehaltes nimmt auch die Schmelzbarkeit zu. Kegel 28 enthält auf 1 Äquivalent Zettlitzer Kaolin 8 Äquivalente Quarz. Die Nummern 27 und 26, die als niedrigst schmelzende Seger-Kegel für die Prüfung feuerfester Tone in Betracht kommen, enthalten außer Kaolin und Quarz noch geringe Mengen Feldspat und Kalk, ebenso alle übrigen Glieder der Reihe bis zu No. 1. Bei der Zusammensetzung der Kegel ist dafür gesorgt, daß das Verhältnis des Alkalis im Feldspat zur Kalkerde stets dasselbe ist und die Summe dieser beiden Flußmittel 1 Äquivalent beträgt, während die äquivalenten Mengen von Tonerde und Kieselsäure in steigendem Verhältnis sich ändern. Die leicht schmelzenden Kegel der Reihe No. 1, 2 und 3 enthalten außerdem Eisenoxyd, das die Tonerde in äquivalenten Mengen vertritt.

Die zu prüfenden Tone werden mit Wasser angemacht zu Tetraedern verformt, entsprechend bezeichnet und getrocknet eventl. auch noch schwach geglüht. Die aus dem zu prüfenden Ton hergestellten Tetraeder werden mit Seger-Kegeln abwechselnd in einen hierzu bestimmten Tiegel aus feuerfestem Material eingesetzt. Um ein Umfallen der Kegel zu verhüten, werden sie auf eine Unterlage festgeklebt. Dies geschieht mit Gummischleim oder besser mit Schlicker aus Zettlitzer Kaolin, in welche man die Kegel mit der Basis eintaucht und dann auf die hierfür vorgesehene Unterlage drückt. Die Stellung der Kegel zu einander wird stets angemerkt. Bei der Prüfung eines Tones beginnt man gewöhnlich mit den niedrigst schmelzenden Seger-Kegeln, also hier mit No. 26 und nimmt noch die Kegel 27 und 28 hinzu, außerdem 2—3 Kegel aus dem zu prüfenden Ton. Ist der Tiegel beschickt, so wird er mit dem Deckel geschlossen in den Devilleschen Ofen eingesetzt.

Zum Anzünden des Ofens wird Papier benutzt und darauf Holzkohle in kleinen Stückchen zugegeben, die bei langsamem Gang des Blasebalges zum Erglühen gebracht werden. Ist die Glut eingetreten, so wird kleingeklopfter Koks oder Retortengraphit in abgewogenen Mengen zugegeben und auch diese durch stärkeres Treten in Glut gebracht. Das Treten des Blasebalges muß gleichmäßig nach der Uhr erfolgen, so daß in der Minute eine bestimmte Anzahl Tritte gemacht werden. Das Glühen wird so lange fortgesetzt, bis der Tiegel wieder deutlich sichtbar wird; letzterer muß sodann mit einer langschenkeligen

Zange aus dem glühenden Ofen genommen und geöffnet werden. Ist der Deckel an den Tiegel angeschmolzen, so muß das Öffnen mit einem scharfen Instrument erfolgen, wobei die nötige Vorsicht zu walten hat, daß der Inhalt nicht verletzt oder fortgeschleudert wird. Aus dem Aussehen der Kegel sind dann die nötigen Schlüsse zu ziehen. Es kommt wohl selten vor, daß mit einem einmaligen Glühen die Feuerfestigkeit festgestellt wird, die Feststellung erfordert vielmehr mehrere solcher Glühversuche. Immerhin wird das geübte Auge aus dem Ausfall Schlüsse ziehen können, die für die späteren Versuche zweckmäßig sind. Gewöhnlich genügen 900 g Retortengraphit oder 1 kg Koks, um Seger-Kegel 26 zum Schmelzen zu bringen. Für die folgenden Versuche werden stets 100 g Graphit oder Koks mehr genommen, und dies so lange fortgesetzt, bis der zu prüfende Ton zum Schmelzen kommt. Nach jedem Versuch wird die in dem Ofen zurückgebliebene Asche nebst den Brennstoffresten aus dem Brennraum unter die durchlöcherte Eisenplatte geschoben, wonach der Ofen für den folgenden Versuch gebrauchsfertig ist. Zu den Versuchen kann Koks benutzt werden, doch ist hierfür dem Retortengraphit der Vorzug zu geben, der bei der Leuchtgasbereitung sich an den Retortenwänden ausscheidet. Der Retortengraphit hat nur ganz geringe Mengen Asche und stellt einen hochkonzentrierten Brennstoff dar, der leichter hohe Temperaturen erreichen läßt, wie Koks. Verfasser benutzt eine kleine Abänderung dieses Verfahrens, das auf S. 540 d. B. beschrieben ist. (Man vergleiche über die Segerkegel auch das oben S. 198 Ausgeführte.)

B. Chemische Analyse.

I. Gesamtanalyse.

Die Gesamtanalyse gibt uns Aufschluß über die Zusammensetzung eines Tones nach seinen molekularen Bestandteilen. Sie wird erreicht durch einen Aufschluß mit kohlensaurem Alkali einerseits und durch einen solchen mit Flußsäure oder Fluorammonium andererseits. Die mit beiden Methoden erzielten Resultate werden durch den Glühverlust und eventl. durch Bestimmen der Schwefelsäure, des Schwefels, sowie der Kohlensäure ergänzt.

1. Aufschluß mit kohlensaurem Alkali.

Man benutzt hierzu gewöhnlich ein Gemisch von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron zu gleichen Teilen. Es sind auch Gemische dieser Salze in anderen Verhältnissen, sowie auch kohlensaures

Natron für sich allein hierzu vorgeschlagen worden. Welcher dieser Salze man sich hierzu auch bedient, bei sachgemäßer Ausführung ist das eine oder andere ohne Einfluß auf das Endergebnis. 1—2 g des bei 120° C. getrockneten, feingeriebenen Tones werden in einem Platintiegel abgewogen, vorsichtig und sorgfältig mit der 6—10 fachen Menge an kohlensaurem Natron-Kali gemischt. Hierzu bedient man sich eines kleinen Glasstabes und mischt die erforderliche Menge in kleinen Portionen nacheinander zu. Mit einem kleinen Hornlöffel wird ca. 1 g Natron-Kali in den Tiegel gegeben und mit dem Glasstab Ton und Aufschlußpulver so lange gemischt, bis augenscheinlich eine homogene Masse entstanden ist. Dieses Mischen wird bei löffelweisem Zusatz des Natron-Kali so lange fortgesetzt, bis die gewünschte Menge des letzteren zugefügt ist. Den Glasstab reinigt man durch Abwälzen in einer kleinen Menge des Alkali, das dann der Mischung zugegeben wird. Der bedeckte Tiegel wird zuerst über kleiner Bunsenflamme erwärmt und die Erhitzung allmählich bis zur vollen Glut gesteigert, wobei die Masse in Fluß kommt. Ist ruhiger Fluß eingetreten, so wird das Glühen unterbrochen und der Tiegel erkalten gelassen. Starkes Glühen über dem Gebläse ist nicht erforderlich und daher zu vermeiden. Der erkaltete Tiegel wird nun noch zweimal mit kleiner Bunsenflamme soweit erwärmt, daß der Boden in schwache Glut gerät. Diese Vorsichtsmaßregel erleichtert außerordentlich das Entfernen der Schmelze aus dem Tiegel. Ist letzterer erkaltet, so wird die Schmelze mit einigen ccm Wasser übergossen und hierauf der Boden des Tiegels vorsichtig und unter aufmerksamer Beobachtung mit einer kleinen Bunsenflamme erwärmt, wodurch sich der Schmelzkuchen von dem Platintiegel abhebt. Darauf bringt man die Schmelze mit Hilfe eines Glasstabes und der Spritzflasche in eine geräumige Platinschale, übergießt mit Wasser, bedeckt mit einem Uhrglas und erhitzt auf siedendem Wasserbade, bis die Schmelze erweicht ist. Der Inhalt der Schale wird sodann nach und nach mit Salzsäure übersättigt, die Kohlensäure durch Erwärmen ausgetrieben, das Uhrglas abgespritzt und die erzielte Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, was durch Umrühren mit dem Glasstabe befördert wird. Letzteres ist besonders gegen Ende des Eindampfens geboten, weil dadurch die Masse in den pulverförmigen Zustand übergeführt wird. Die trockene, pulverförmige Masse wird dann eine Stunde lang im Trockenbad auf 120° C. erhitzt. Die erkaltete Schale wird danach mit mäßig starker Salzsäure befeuchtet und etwa eine Stunde lang stehen gelassen. Hierauf fügt man Wasser zu, erwärmt auf dem Wasserbade, bis die überstehende Flüssigkeit klar ist, gießt letztere durch ein Filter und wiederholt dies so oft, bis der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet keine Färbung mehr gibt. Der aus Kiesel-

säure bestehende Rückstand wird mit Hilfe der Spritzflasche auf das Filter gebracht und mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat mit Silberlösung nicht mehr reagiert. Das noch feuchte Filter wird mit dem Inhalt in einen Platintiegel gebracht, zuerst über kleiner Flamme vorsichtig getrocknet, dann durch stärkeres Erhitzen das Filter verascht und schließlich bis zur Gewichtskonstanz stark geglüht, wozu man sich vorteilhaft eines Teclu-Brenners bedient.

War Titansäure im Ton enthalten, so befindet sie sich bei der Kieselsäure und kann von dieser mittels Flußsäure oder Fluorammonium getrennt werden. Zu diesem Zwecke übergießt man den weißen Inhalt des Tiegels mit starker Flußsäure, fügt einige Tropfen Schwefelsäure zu, erwärmt auf dem Wasserbade bis zur Verflüchtigung der Kieselsäure, vertreibt die Schwefelsäure durch Abrauchen und wägt den verbliebenen Rückstand, dessen Identität durch qualitative Prüfung nachzuweisen ist (violette Phosphorsalzperle). Ist Tonerde bei der Kieselsäure verblieben, so wird der Inhalt des Tiegels nicht zur vollen Trockne verdampft, sondern nach Eintritt des Abrauchens das Erwärmen unterbrochen, der Tiegelinhalt mit Wasser stark verdünnt und auf dem Wasserbade erwärmt, wodurch sich die Titansäure abscheidet, während die Tonerde in Lösung geht, woraus dieselbe mit Ammoniak gefällt werden kann.

Das Filtrat von der Kieselsäure wird zweckmäßig in 2 Teile geteilt, wovon die eine Hälfte zur Bestimmung des Eisens, die andere zur Fällung der Tonerde dient. Ich benutze hierzu einen Kolben von 400 ccm, dessen Inhalt mit einer 200 ccm-Pipette leicht in 2 Teile geteilt werden kann. Jede Hälfte wird in eine Platin- oder Porzellanschale gebracht.

Zur Fällung von Tonerde und Eisenoxyd erwärmt man die Schale mit Inhalt auf dem Wasserbad, fügt tropfenweise Ammoniak bis zum deutlichen Überschuß in die heiße Flüssigkeit, erwärmt darauf weiter, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist[1]), gießt die überstehende, klare Flüssigkeit durch ein Filter, spült den Niederschlag mit der Spritzflasche auf das Filter, und wäscht mit heißem Wasser mehrmals aus. Um hierbei ein Ausscheiden von alkalischen Erden zu vermeiden, wird, ohne auf vollständiges Auswaschen Rücksicht zu nehmen, der Niederschlag in die Schale zurückgespült, in Salzsäure gelöst und die Fällung wiederholt. Der Niederschlag wird hierauf mit heißem Wasser bis zum Ausbleiben der Silberreaktion ausgewaschen. Das Auswaschen gelingt sicher, wenn folgendes beobachtet wird: Heißes Fällen, Zufügen von Ammoniak in deutlichem, wenn auch nur geringem Überschuß, wodurch das Erwärmen auf dem Wasserbade zwecks Vertreibens

[1]) Vgl. jedoch meine von obigem abweichende Vorschrift S. 621 f. G. L.

des Ammoniaks auf eine minimale Zeit beschränkt und einem Schleimigwerden des Niederschlages vorgebeugt wird, Auswaschen mit heißem Wasser unter der Bedingung, daß das Auswaschen sofort nach Verschwinden der Feuchtigkeit über dem Filterinhalt wiederholt und derart vorgenommen wird, daß der heiße Wasserstrahl stets ein Zerteilen und Aufschlämmen des Niederschlags bewirkt. Der Niederschlag wird nach vollkommenem Trocknen von dem Filter durch Abreiben entfernt und in den Platintiegel gebracht, das Filter für sich verascht, zugefügt, stark bis zur Gewichtskonstanz geglüht und die doppelte Menge für den Gehalt an Eisenoxyd und Tonerde in Rechnung gebracht.

Das Eisenoxyd wird entweder nach Reduktion mit Zink durch Titrieren mit Permanganatlösung oder jodometrisch bestimmt. Zur Anwendung der ersteren Methode versetzt man die zweite Hälfte des Kieselsäurefiltrats mit Schwefelsäure im Überschuß und dampft auf dem Wasserbade ein, bis die Salzsäure ausgetrieben ist, spült den zurückbleibenden Schaleninhalt in ein Kölbchen, fügt Zink und eventl. noch Schwefelsäure zu. Nach vollendeter Reduktion wird die Flüssigkeit mit Permanganatlösung titriert, welche pro ccm 1 mg Eisenoxyd anzeigt[1]). Zur Ausführung der jodometrischen Methode wird der Inhalt der Schale ohne Zusatz auf dem Wasserbade eingeengt und dann nach bekannter Methode verfahren.

Ist Mangan in bestimmbaren Mengen vorhanden (die meisten Tone enthalten davon Spuren), so wird die zweite Fällung von Tonerde und Eisenoxyd mit essigsaurem Natron ausgeführt. Zu diesem Zweck fügt man der mit Ammoniak bis zum Eintreten des Niederschlages versetzten Flüssigkeit essigsaures Natron im Überschuß zu, und erhitzt auf dem Wasserbade, bis sich die basisch essigsauren Salze abgeschieden haben, die dann, wie bei dem Ammoniakniederschlag angegeben, filtriert und ausgewaschen werden. In dem Filtrat wird das Mangan mittels Bromwasser und Ammoniak gefällt, und nach Filtrieren und Auswaschen des Niederschlages dieser geglüht, gewogen und die doppelte Menge als Manganoxyduloxyd in Rechnung gebracht.

Zur Bestimmung des Kalks wird das eingeengte Filtrat in heißem Zustande mit einer Lösung von Ammoniumoxalat versetzt, der abgeschiedene Niederschlag auf einem Filter gesammelt, heiß ausgewaschen, scharf geglüht und als CaO gewogen. Zum Glühen bedient man sich vorteilhaft eines Teclu-Brenners, der bei Verwendung eines kleinen Platintiegels selbst größere Mengen von kohlensaurem Kalk rasch und vollkommen in CaO überführt. Die doppelte Menge des festgestellten Gewichtes entspricht dem vorhandenen Gehalt an Kalk.

---

[1]) Vgl. S. 116 ff. u. 384. G. L.

In dem eingeengten Filtrat wird die Magnesia mit Natriumphosphat und Ammoniak in bekannter Weise gefällt (vgl. S. 414). Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag wird nach dem Trocknen möglichst vollkommen durch Abreiben von dem Filter entfernt, in einen Porzellantiegel gebracht, das Filter an einem Platindraht verkohlt und zugefügt. Der Tiegel wird darauf bei aufgelegtem Platindeckel bis zur Gewichtskonstanz geglüht und gewogen. Der geglühte Niederschlag besteht aus $Mg_2P_2O_7$, dessen Gewicht mit 2 multipliziert dem wahren Gehalt an Magnesia entspricht. 100 Tl. $Mg_2P_2O_7 = 0{,}3625$ MgO.

2. Aufschluß mit Flußsäure.

Der Aufschluß mit Flußsäure oder Fluorammonium dient zur Bestimmung der im Ton enthaltenen Alkalien. Ca. 5 g Ton werden nach dem Anfeuchten mit Wasser in einer Platinschale mit konzentrierter Flußsäure, unter Zusatz von Schwefelsäure, auf dem Wasserbade digeriert, bis die Flußsäure verdampft ist und die ölige Schwefelsäure vorwaltet. Dann wird die Schale über freier Flamme vorsichtig erhitzt, bis die Schwefelsäure stark abraucht. Die gebildeten, schwefelsauren Salze werden in Wasser gelöst, etwa vorhandene, grobe Quarzkörner, die meist recht lange Zeit zum Auflösen in Flußsäure erfordern, abfiltriert. Nachdem das Filtrat mit einigen Tropfen Salpetersäure zwecks Oxydation von vorhandenem Eisenoxydul versetzt ist, scheidet man Tonerde, Eisenoxyd, Kalk, insofern es auf deren Einzelbestimmung nicht ankommt, mittels Ammoniak und Ammoniumkarbonat ab. Die Lösung mit dem Niederschlag wird sodann in einen Literkolben gespült, bis zur Marke aufgefüllt und durch Umschütteln gemischt. Nach dem Absetzen des Niederschlages pipettiert man 500 ccm der klaren Flüssigkeit in eine Platinschale, verdampft auf dem Wasserbade bis zur Trockne, verjagt alle Ammoniaksalze durch stärkeres Erhitzen, löst die zurückbleibenden Salze in Wasser auf und fällt die Magnesia entweder mit Schafgotschscher Lösung oder nach Classen (Handb. d. quant. chem. Anal., Stuttgart 1885) mit Ammoniumoxalat in essigsaurer Lösung (vgl. auch S. 412), filtriert, dampft wiederum ein, glüht und erhält so die Alkalien als schwefelsaure Salze, die als solche gewogen werden. Nach Bestimmung der Schwefelsäure ergibt sich die Gesamtmenge der Alkalien aus der Differenz. In den allermeisten Fällen genügt diese Gesamtbestimmung vollkommen. Sollen die Alkalien einzeln angegeben werden, so ist nach Ermittelung der Schwefelsäure das Kali mit Platinchlorid abzuscheiden und nach S. 542 zu bestimmen.

Wählt man zum Aufschluß des Tones Fluorammonium, so ist die abgewogene und angefeuchtete Tonmenge in einer Schale oder einem

Tiegel aus Platin mit der 8 fachen Menge dieses Salzes zu mischen, wozu man sich eines starken Platindrahtes bedient. Hiernach wird tropfenweise soviel Wasser zugefügt, bis eine dickbreiige Masse entsteht, die auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft wird. Die gebildeten Fluorsalze werden nach Zusatz von Schwefelsäure zersetzt, letztere abgeraucht und der Rückstand, wie soeben ausgeführt, weiter behandelt.

3. Bestimmung der übrigen Stoffe.

Schwefelsäure. Zur Bestimmung derselben wiegt man vorteilhaft besondere Proben ab. Dieselbe wird nach S. 579 ermittelt.

Schwefelkies. Ist Schwefel in Form von Schwefeleisen im Ton enthalten, so wird dieser mit Königswasser zu Schwefelsäure oxydiert. Ca. 10 g Ton werden in einer Porzellanschale mit Königswasser wiederholt eingedampft und die gebildeten schwefelsauren Salze hierauf mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen. Nachdem die Lösung eingeengt ist, wird nach Lunge (S. 274 d. B.) das Eisenoxyd mit Ammoniak gefällt und in dem Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbaryum bestimmt. Befindet sich im Ton neben Schwefelmetall noch Schwefelsäure, so ergibt sich der Gehalt beider aus der Differenz der zwei Bestimmungen.

Kohlensäure. Die Bestimmung der Kohlensäure erfolgt entweder durch das Gewicht oder volumetrisch, s. Bd. I, S. 171.

Glühverlust. Ca. 1 g Ton wird nach vorsichtigem Erwärmen über dem Teclu-Brenner oder dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Der Gewichtsverlust gibt je nach den obwaltenden Umständen den Wassergehalt allein oder solchen nebst der Kohlensäure, vorhandenen organischen Stoffen und auch zum Teil mit dem Schwefel an.

II. Rationelle Analyse.

Die unter dem Namen rationelle Analyse bekannt gewordene Untersuchungsmethode der Tone ist von Forchhammer (Pogg. Ann. 1835, S. 331) eingeführt worden, dem die Untersuchung einer Reihe von Tonen oblag. Dieser Forscher schloß den geglühten Ton mit verdünnter Schwefelsäure auf und trennte die lösliche Kieselsäure von der quarzartigen mit Sodalösung. Später nahmen Brongniart und Malaguti diese Untersuchungsmethode auf, verwendeten indes zur Trennung der beiden Kieselsäuremodifikationen ätzende Alkalilauge anstatt Sodalösung. In den 70er Jahren wurde die rationelle Analyse auf Veranlassung von Aron und Seger in Deutschland zur allgemeinen Anwendung für die technische Untersuchung der Tone gebracht. Auch diese Forscher bedienten sich des ätzenden Alkalis zur Trennung der beiden Kieselsäurearten und ihrem Beispiele sind zahlreiche andere Chemiker gefolgt.

Durch die Behauptung Michaelis', daß 10 proz. Natronlauge den Quarz nicht angreife, veranlaßt, hatten Lunge und Schochor-Tscherny (Zsch. angew. Ch. 1894, 485) die Löslichkeit des Quarzes in Alkalilauge nachgewiesen. Später studierte Lunge in Gemeinschaft mit Millberg (ebend. 1897, 393) eingehend die Einwirkung von ätzender Alkalilauge und Sodalösung auf Quarz und lösliche Kieselsäure. Das Ergebnis dieses Studiums war, daß Quarz, als welcher gepulverter Bergkrystall zur Anwendung kam, beim Kochen mit Natronlauge in ansehnlichen Mengen gelöst wird. Die Löslichkeit des Quarzes hängt einerseits von dessen Feinheitsgrade, andererseits von der Stärke der Natronlauge und von der Dauer des Erhitzens ab. Staubförmiger Quarz ging nach 30-stündigem Erhitzen mit 15 proz. Natronlauge vollkommen in Lösung. Natronlauge wirkt stärker lösend als Kalilauge, die gleichen Bedingungen vorausgesetzt. Selbst Lösungen von kohlensaurem Alkali nehmen beim Erhitzen staubförmigen Quarz auf, wenn auch in geringerem Maße als die Ätzalkalien. Die beim Aufschließen von Silikaten durch Säure abgeschiedene Kieselsäure wird durch viertelstündige Behandlung mit 5 proz. Natriumkarbonatlösung auf dem Wasserbade vollständig gelöst. Die genannten Forscher verwerfen daher die Verwendung von Ätzkalilaugen zur Trennung der beiden Kieselsäuremodifikationen als mit großen Fehlern behaftet und empfehlen hierzu die Anwendung einer 5 proz. Sodalösung. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen haben in Fachkreisen berechtigtes Aufsehen erregt und ist denselben eine ganze Anzahl von Arbeiten gefolgt, die im großen und ganzen diese Angaben bestätigt haben. So gibt Sabeck (Chem. Ind. 1902, 90) die Löslichkeit von staubförmigem und allerfeinstem Quarz in 5 proz. Natronlauge zu, macht jedoch geltend, daß für technische Analysen bei Anwendung von 2 proz. Natronlauge und einer Dauer des Erhitzens von je 2×5 Minuten der dadurch entstehende Fehler nicht merklich sei, doch habe man zur Erzielung wissenschaftlich genauer Resultate Natriumkarbonatlösung anstatt der Natronlauge zum Trennen der beiden Kieselsäuremodifikationen zu verwenden. Ebenso bestätigen Versuche von Zschokke (Baumaterialienkunde 1902, No. 10 u. 11) die Befunde von Lunge und Millberg. Auch Berdel (Sprechsaal 1903, S. 1371) hat diesbezügliche Versuche angestellt und empfindliche Verluste an Quarz beim Digerieren mit 15 proz., 10 proz. und 5 proz. Natronlauge bis zum Aufkochen festgestellt. Weniger groß erwiesen sich die Verluste beim Behandeln von Feldspatpulver mit Natronlauge. Er schlägt vor, eine 6—7 proz. Natronlauge zum Trennen der Kieselsäuremodifikationen zu verwenden, unter Umrühren bis nahezu zur Siedetemperatur zu erhitzen und die überstehende Flüssigkeit nach 4—5 stündigem Absetzenlassen ohne Verdünnen zu filtrieren. Wenngleich Koerner (Beitr. z. Kenntn. d. Elsässer Tone,

Inaug.-Diss. Straßburg 1900) die Richtigkeit der Untersuchungen von Lunge und Millberg anerkennt, so will es ihm doch bei seinen Untersuchungen nicht gelungen sein, „durch viertelstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade mit 5 proz. Sodalösung eine einigermaßen vollständige Trennung von Quarz und gebundener Kieselsäure zu erlangen". Durch halbstündiges Erhitzen hat Koerner dann Resultate erzielt, die mit den berechneten ziemlich übereinstimmen.

Was die Verschiedenheit der Angaben über die Trennung der gebundenen Kieselsäure von dem Quarz anbetrifft, so will es mir scheinen, als ob die Menge der Lösungsmittel zur Menge der angewandten Substanz nicht genügend berücksichtigt worden ist. Es ist einleuchtend, daß diese eine nicht zu unterschätzende Rolle für den Verlauf des Prozesses spielt. Andererseits steht es auch fest, und die angeführten Versuche haben dies dargetan, daß ätzende Alkalien die Lösung der Kieselsäure beschleunigen und ein rascheres Absetzen des Rückstandes bewirken. Es dürfte daher zweckmäßig sein, für die Trennung der beiden Kieselsäuremodifikationen eine Lösung von kohlensaurem Natron mit geringen Mengen Ätznatron zu verwenden und das Erhitzen auf dem Wasserbade nach Möglichkeit zu beschränken. Dadurch wird ein leichtes und sicheres Trennen der Kieselsäuremodifikationen in Tonaufschlüssen erzielt, ohne befürchten zu müssen, daß merkliche Mengen von Quarz in Lösung gehen. Es genügt hierzu eine Lösung, die 10 Proz. Krystallsoda, entsprechend 3,6 Proz. kohlensaurem Natron, enthält und der noch 1 Proz. Ätznatron zugefügt wird.

Aus Anlaß der Arbeit von Lunge und Millberg ist auch der Aufschluß der Tonsubstanz mit Schwefelsäure der Prüfung unterzogen worden. Die verschiedenen Angaben Segers über die Konzentration der zu verwendenden Schwefelsäure haben Sabeck (a. a. O.) veranlaßt, die einschlägigen Verhältnisse zu untersuchen. Nach dessen Angaben nimmt Seger (Gesamm. Schriften, S. 432) bei Anwendung von 5 g Ton auf 100—150 ccm Wasser 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure. Einem mir vorliegenden Vortrage gemäß nimmt Seger (Sprechsaal 1903, 1371) sogar auf 100—200 ccm Wasser 50 g Schwefelsäure bei Anwendung von 5 g Ton. Danach zu schließen, scheint dieser Forscher die Konzentration der Säure nicht für besonders wesentlich gehalten zu haben. Nach Sabecks Versuchen ist das Verhältnis von 100 Wasser zu 50 Schwefelsäure das günstigste, weil dadurch heftigen Stößen beim Erhitzen nach Möglichkeit vorgebeugt und ein starkes Sinken des Flüssigkeitsniveaus vermieden wird, welcher Umstand die an den Wandungen der Schale haften bleibenden Tonteilchen der Einwirkung der Säure entzieht. Die Ansicht Segers, daß die Tonsubstanz durch konzentrierte Schwefelsäure nicht angegriffen werde, sei irrig, was Sabeck durch Versuche erhärtet.

Beim Behandeln der tonigen Masse mit 100 ccm Wasser und 50 ccm Schwefelsäure werde übrigens bei einer Kochdauer von 4 Stunden der Feldspat so gut wie gar nicht angegriffen, was ebenfalls zu gunsten dieser Konzentration spricht. Dieselbe Konzentration der Säure schlägt Berdel vor. Enthält der Ton organische Substanz, so ist ein Zusatz von Salpetersäure zweckdienlich. Von verschiedener Seite ist ein Aufweichen des Tones in Wasser unter Zufügen von Natronlauge vorgeschlagen worden, um eine leichtere Zerteilung der tonigen Masse zu erzielen. Ich halte indes eine solche Behandlung nicht für nötig, der Aufschluß gelingt auch ohnedies gut und vollständig.

Was nun die Ausführung der rationellen Analyse betrifft, so ist folgendes Verfahren leicht ausführbar und vorteilhaft. Ca. 5 g des bei 120° C. getrockneten Tones werden in einer Schale aus Platin oder Porzellan von etwa 250 ccm Inhalt mit ca. 50 ccm Wasser übergossen und der Ton durch Umrühren mit einem Glasstabe oder einem starken Platindraht gut verteilt. Darauf fügt man 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu und mischt wiederum, wodurch sich die Flüssigkeit erhitzt, was offenbar die Zerteilung des Tones befördert. Zum Schluß fügt man die noch erforderlichen 50 ccm Wasser zu und mischt nochmals. Hierauf wird eine Uhrschale aufgelegt und die Porzellanschale über freier Flamme zum Kochen des Inhaltes erhitzt. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis die Schwefelsäure stark abraucht. Dann unterbricht man das Erhitzen und läßt die Schale erkalten. Ist dies eingetreten, so wird der Inhalt mit Wasser verdünnt und mit einem Glasstabe das Ganze umgerührt. Nach kurzer Zeit wird die überstehende Flüssigkeit so klar, daß sie durch ein Filter gegossen werden kann. Der Rückstand wird mit Salzsäure benetzt, Wasser zugefügt, umgerührt und die Schale auf das Wasserbad gesetzt. Nach Erwärmen von etwa 15 Minuten wird die überstehende Flüssigkeit filtriert und darauf die auf das Filter gegangenen festen Bestandteile mit der Spritzflasche in die Schale zurückgespritzt. Diese Behandlung wird so lange fortgesetzt, als der Rückstand die übergossene Salzsäure noch färbt. Dann bringt man den Rückstand auf das Filter und wäscht mit heißem Wasser aus. Der ausgewaschene Rückstand wird darauf mit der Spritzflasche in die Schale zurückgespritzt und die Flüssigkeit auf 250 ccm vermehrt. Dieser fügt man alsdann 10 g Krystallsoda pro 100 ccm zu, erwärmt auf dem Wasserbade 1—2 Minuten und fügt dann noch pro 100 ccm Flüssigkeit 1 g Ätznatron zu. Nach Verlauf von weiteren 1—2 Minuten beginnt sich die Flüssigkeit zu klären, worauf die Schale von dem Wasserbade genommen und die überstehende klare Flüssigkeit durch das Filter gegossen wird. Diese Behandlung mit der alkalischen Lösung muß mehrmals wiederholt werden, um sicher zu gehen, daß die aufgeschlossene

Kieselsäure vollständig aufgelöst wird. So geht erst nach dreimaliger Behandlung die aus 5 g Zettlitzer Kaolin abgeschiedene Kieselsäure vollständig in Lösung. Zuletzt wird der verbliebene Rückstand auf das Filter gespült und mit alkoholhaltigem Wasser oder verdünnter Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen. Die so ausgeführte rationelle Analyse macht ein langweiliges Dekantieren überflüssig, führt also rasch zum Ziel, ohne daß in Betracht kommende Mengen von Quarz gelöst werden.

Bei Vorhandensein von organischer Substanz, deren Anwesenheit sich meist durch die dunkle Färbung des Tones zu erkennen gibt, werden der zum Aufschluß benutzten, verdünnten Schwefelsäure mehrere ccm Salpetersäure zugesetzt, wonach erst der Aufschluß erfolgt.

Ist kohlensaurer Kalk im Ton enthalten, so muß dieser vor dem Aufschluß entfernt werden, was durch Ausziehen mit salzsäurehaltigem Wasser geschieht, wie dies bei der Bestimmung der Schwefelsäure angegeben ist (s. S. 579 d. B.).

Der geglühte und gewogene Rückstand stellt die vorhandene Menge an Quarz und Feldspat dar. Zur Bestimmung eines jeden einzelnen dieser Bestandteile wird der Rückstand mit Flußsäure oder mit Fluorammonium aufgeschlossen (s. S. 595) und in dem Aufschluß der Gehalt an Tonerde nach S. 593 ermittelt. Dieser mit 5,41 multipliziert ergibt die Menge an Feldspat und die Differenz des letzteren und des Gesamtrückstandes entspricht der vorhandenen Quarzmenge.

Die Untersuchung der Tonwaren.

Von

K. Dümmler in Charlottenburg.

Die Untersuchung derselben erstreckt sich sowohl auf deren physikalische Beschaffenheit, als auch auf die chemischen Eigenschaften. Alle einschlägigen Untersuchungen, besonders aber die physikalischen, sind vergleichender Art, weshalb sie stets unter denselben Bedingungen ausgeführt werden müssen, wenn sie brauchbare Resultate ergeben sollen. Da aber derartige Prüfungen je nach der persönlichen Auffassung verschiedenartig ausgeführt worden sind, so haben sich die Interessenten zur Feststellung einheitlicher Prüfungsmethoden geeinigt, die in den Beschlüssen[1]) der Konferenzen zu München, Dresden etc. über einheitliche Untersuchungsmethoden bei der Prüfung von Bau- und Konstruktionsmaterialien auf ihre mechanischen Eigenschaften niedergelegt sind.

Die physikalische Untersuchung umfaßt die Prüfung auf Dichte, Struktur, Härte, Festigkeit, Feuer- und Wetterbeständigkeit. Die chemischen Prüfungen erstrecken sich auf die allgemeine, chemische Analyse, die Feststellung etwaiger schädlicher Einlagerungen, Ermittelung der etwa vorhandenen löslichen Salze, Verhalten gegen Säuren.

A. Physikalische Untersuchungsmethoden.

An jedem zu prüfenden Körper sind zunächst die Dimensionen desselben festzustellen. Den Gewichtsbestimmungen muß ein Trocknen der Proben vorausgehen, was auf einer erwärmten Eisenplatte geschieht.

1. Bestimmung der Dichte.

a) Volumgewicht.

Das Volumgewicht gibt an, wie viel ein Gramm der Masse einschließlich der Porenräume wiegt. Bei geradflächigen Körpern, wie es die Ziegelsteine sind, kann das Volumgewicht aus den Dimensionen und dem absoluten Gewicht ermittelt werden.

[1]) Verlag von Theodor Ackermann, München.

Nach den Beschlüssen der Konferenzen[1]) ist das Volumgewicht an mit Wasser gesättigten Stücken durch Ermittelung des verdrängten Wassers, d. h. auf hydrostatischem Wege zu ermitteln. In solchen Fällen, wo durch die Wassersättigung größere Verluste, z. B. durch Auslaugung von Salzen, eintreten können, soll das Volumgewicht im Volumometer bestimmt werden, wobei die Probestücke mit Paraffin zu umhüllen sind.

Zur Bestimmung des Volumgewichts kann das Volumometer von Dr. Wilhelm Michaëlis[2]) benutzt werden. Dieser Apparat besteht aus einer konisch ausgedrehten Metalldose mit aufgeschliffenem, ebenfalls ausgedrehtem Metalldeckel, der eine graduierte Röhre trägt. Durch eine Klemmvorrichtung wird der Apparat luftdicht zusammengehalten. Die Dose faßt bis zur beginnenden Teilung der Röhre 400 ccm, die Röhre selbst ist von da ab in 100 ccm eingeteilt. Dem Volumometer werden 4 Vollpipetten beigegeben, und zwar zu 200, 100, 50 und 20 ccm Inhalt. Der Apparat gestattet die Verwendung größerer Stücke bis zu 500 g.

Die getrockneten Stücke werden gewogen und hierauf 24 Stunden in Wasser gelegt. Sind Verluste zu befürchten, so werden die getrockneten und gewogenen Stücke mit Paraffin überzogen und durch nochmaliges Wiegen die anhaftende Paraffinmenge festgestellt. Die wassersatten Stücke sind von dem außen anhaftenden Wasser durch leichtes Abtrocknen zu befreien. Die Stücke werden hierauf in die Metalldose gebracht, der Deckel auf letztere nach voraufgegangenem Einfetten der Ränder aufgedreht und hierauf die Klemmvorrichtung vollständig angezogen. Sodann läßt man unter Benutzung der Vollpipetten so viel Wasser zufließen, bis dessen Stand an der graduierten Röhre ablesbar ist. Aus der verwendeten Wassermenge ergibt sich direkt das Volumen, welches die angewendete Menge der Probe einnimmt.

b) Spezifisches Gewicht.

Dasselbe gibt das Gewicht von 1 ccm der Masse ausschließlich der Porenräume an.

Nach den Beschlüssen der Konferenzen[3]) soll das spezifische Gewicht an gepulverter Masse bestimmt werden, die durch ein Sieb mit 900 Maschen pro qcm hindurchgegangen und wovon der feinste Staub durch ein Sieb mit 4900 Maschen pro qcm entfernt ist. Die Bestimmung

---

[1]) Protokoll vom 20. September 1890, vgl. Deutsche Töpfer- und Ziegler-Ztg. 1893, No. 34.

[2]) Deutsche Töpfer- und Ziegler-Ztg. 1879, No. 13.

[3]) Protokoll vom 20. September 1890, vgl. Deutsche Töpfer- und Ziegler-Ztg. 1893, No. 34.

soll mittels Volumometers erfolgen. Die Ausführung des Versuchs erfolgt so, daß 250 g des Pulvers abgewogen und in die Dose gegeben werden. Hierauf fügt man 100 ccm destilliertes Wasser hinzu, wodurch das Pulver bedeckt wird. Nachdem der Apparat vollständig geschlossen ist, wird derselbe zwecks Entfernung der am Pulver etwa anhaftenden Luftblasen auf einer weichen Unterlage wiederholt vorsichtig aufgestoßen und das Ganze 24 Stunden stehen gelassen. Sodann werden weitere 200 ccm Wasser hinzugegeben und der Stand desselben in der kalibrierten Röhre abgelesen. Angenommen, das Wasser befinde sich in der Röhre auf 415 ccm, so nehmen die 250 g Ziegelpulver 115 ccm Raum ein. Es wäre demnach das spezifische Gewicht

$$\frac{250}{115} = 2{,}17.$$

c) Porosität oder Wasseraufnahmefähigkeit.

α) Spezifische Porosität.

Man unterscheidet die Wasseraufnahmefähigkeit dem Volumen und dem Gewichte nach. In anderer Hinsicht unterscheidet man die spezifische Porosität von der absoluten. Bei der Bestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit dem Volumen nach muß das Volumgewicht des Fabrikates berücksichtigt werden. Zur Feststellung der Porosität wird das ausgetrocknete Fabrikat auf einer gut ziehenden Wage gewogen und daraufhin in Wasser von gewöhnlicher Temperatur derart gelegt, daß anfangs nur die Hälfte des Körpers 24 Stunden eintaucht, worauf die Probe vollständig mit Wasser bedeckt wird. Nach weiterer 24stündiger Lagerung wird die Probe herausgenommen und, nachdem mittels Handtuchs die auf der Oberfläche noch haftenden Wassertropfen entfernt sind, gewogen. Die Gewichtszunahme gibt die aufgenommene Wassermenge an, die, auf 100 Gewichtsteile des angewandten Probekörpers bezogen, die Wasseraufnahmefähigkeit dem Gewichte nach darstellt. Da 1 g Wasser bei seiner größten Dichte 1 ccm an Raum einnimmt, so läßt sich aus der gewogenen Wassermenge unter Zuhilfenahme des Volumgewichts des bezgl. Fabrikats die Wasseraufnahmefähigkeit dem Volumen nach berechnen.

Nach den Beschlüssen der Konferenzen sollen bei der Prüfung von Baumaterialien 10 Probestücke, die vorher ausgetrocknet sind, für die Bestimmung der Porosität verwendet werden, und ist dieselbe sowohl dem Volumen als auch dem Gewichte nach auszuführen.

β) Absolute Porosität.

Für die Wertschätzung gesinterter Fabrikate ist vielfach die Angabe der absoluten Porosität erwünscht. Glasierte Waren sind hierfür

von der Glasurschicht zu befreien; darauf werden die gewogenen Stücke in Wasser gelegt, das 24 Stunden lang auf Siedetemperatur gehalten wird. Nach dem Erkalten erfolgt die Bestimmung der Gewichtszunahme, woraus sich die absolute Porosität ergibt.

d) Wasserdurchlässigkeit.

Die Wasserdurchlässigkeit des Scherbens, sowie das Wasseraufsaugevermögen der Oberfläche kommt namentlich bei der Prüfung von Dachziegeln zur Anwendung. Nach den Beschlüssen der Konferenz von Berlin[1]) sind hierzu Scherbenstücke in einer Größe auszuwählen, daß dieselben 20—25 ccm Wasser aufzunehmen vermögen. Diese Scherbenstücke werden nach dem Austrocknen an den Rändern mit einem Wachsüberzug versehen und hierauf auf denselben zylindrische Glasröhren von 10 qcm lichtem Querschnitt mittels Wachs aufgedichtet. Es ist zu beobachten:

1. die Zeit, während welcher 10 ccm Wasser einziehen, die mittels Pipette in die Röhre eingeführt werden;

2. die Zeit, welche vergeht, bis bei weiterer Einführung von 10 bis 15 ccm Wasser sich an der unteren Fläche tauartige Durchfeuchtung des Scherbens zeigt;

3. die Zeit, welche vergeht, bis sich etwaige Tropfenbildung bei weiterer Einführung von 10 ccm Wasser in die Röhre an der unteren Fläche zeigt, bezw. ist das Wasserquantum anzugeben, das in ein untergestelltes Becherglas tropft.

2. Struktur und Härte.

a) Struktur des Scherbens.

Die Prüfung erstreckt sich auf die Feststellung vorhandener Strukturfehler der Probe durch Beobachtung, sowie auf Feststellen der Beschaffenheit des Bruches, woraus sich die Homogenität des Fabrikats, sowie die Art des Bruches ergibt. Man unterscheidet bei Tonwaren den muscheligen, unebenen und ebenen Bruch der Form nach, den porzellanartigen, steinzeugartigen und erdigen Bruch dem Aussehen nach. Bei der Struktur kommt die Homogenität in Betracht. Die Strukturfehler sind auf das Verformen, Trocknen oder Brennen zurückzuführen. Man unterscheidet die blätterteigartige von der walzenförmigen und der $\sim$förmigen Struktur, die bisweilen an Ziegelsteinen auftritt, die auf Strangpressen hergestellt werden. Die Oberfläche der Fabrikate läßt

[1]) Protokoll vom 20. September 1890.

sich als glatt oder rauh, als voll oder hohl erkennen. Starke, regelrechte Aufrauhung der Oberfläche und namentlich der Kanten ist unter dem Namen der Drachenzähne bekannt. Risse, die sich auf das Trocknen oder Brennen zurückführen lassen, werden als Trockenrisse, Brand- oder Kühlrisse bezeichnet.

b) Glasurrisse.

Bei glasierten Waren kommen Haarrisse der Glasur, sowie andere äußere Glasurfehler in Betracht, die durch Beobachtung festzustellen sind. Um feinere Haarrisse deutlich sichtbar zu machen, empfiehlt es sich, die Oberfläche mit einer färbenden Substanz einzureiben, die beim Abwischen in den Haarrissen zurückbleibt und so diese Fehler leichter erkennen läßt. Für hellfarbige Glasuren ist hierfür eine dunkle Substanz, wie Graphit, für dunkelfarbige Glasur eine weiße Masse, wie Talkpulver, zu wählen. Für die unter a) und b) angegebenen Prüfungen ist event. die Lupe zu Hilfe zu nehmen.

c) Härte.

Die Härte der Tonwaren kommt vorzugsweise für Baumaterialien in Betracht und wird dieselbe nach der Mohsschen Skala festgestellt. Dieselbe bedeutet: 1 = Talk, 2 = Gips, 3 = Kalkspat, 4 = Flußspat, 5 = Apatit, 6 = Orthoklas, 7 = Quarz, 8 = Topas, 9 = Korund, 10 = Diamant. Bei der Prüfung auf Härte versucht man mit vorstehenden Mineralien das Fabrikat zu ritzen, wobei stets mit den härteren, etwa Topas, begonnen wird, bis man dasjenige erreicht, welches nicht mehr zu ritzen vermag. Wird letzteres von dem Fabrikat geritzt, so ist dieses härter als das zum Prüfen benutzte Mineral. Man versucht in diesem Falle, ob sich das nächst höhere Glied der Skala von dem Fabrikat ebenfalls ritzen läßt. Das Resultat wird in den Zahlen der Skala ausgedrückt, etwa Härte = 7. Ist Härte 7 überschritten, jedoch 8 noch nicht erreicht, so wird angegeben: Härte = 7,5 oder 7 bis 8.

8. Abnutzungsfähigkeit.

Die Prüfung auf Abnutzung kommt vorzugsweise für solche Fabrikate in Betracht, die zu Pflasterungszwecken Verwendung finden, wie Pflasterklinker, Flurplatten, Mettlacher Platten und dergl. Die Abnutzung ist eine verschiedene, je nachdem das Fabrikat mehr der schleifenden Wirkung oder mehr dem Stoß (Wirkung der Pferdehufe und Lastwagen) ausgesetzt ist. Der ersten Art der Abnutzung wird durch die Härte, der zweiten durch die Zähigkeit des Fabrikats entgegengewirkt.

a) Die Prüfung auf Abschleifen.

Diese wird durch Schleifen mit einer Schmirgelscheibe vorgenommen[1]). Man bedient sich dazu einer Schleifmaschine, deren Umdrehungen genau zählbar sind und bei welcher der zu probende Körper nötigenfalls entsprechend belastet werden kann. Zum Abschleifen selbst wird Naxosschmirgel No. 3 und zwar 20 g für 22 Scheibenumdrehungen verwendet. Werden die gewogenen Probestücke von 50 qcm Schleiffläche bei derselben Belastung und einer Umlaufsgeschwindigkeit der Scheibe von 22 Umgängen pro Minute und einem Schleifradius von 22 cm 450 Umdrehungen hindurch der genannten Wirkung ausgesetzt, so kann man aus dem erlittenen Verlust bei genauer Einhaltung der Daten gute Vergleichsresultate erzielen. Die Abnutzung wird in g ermittelt, aber auch in ccm angegeben.

b) Prüfung auf Zähigkeit.

Diese Prüfungsmethode wird in Deutschland wenig geübt, während sie in den Vereinigten Staaten von Amerika überall zur Anwendung kommt. Die Ausführung der Versuche wird von den verschiedenen Behörden verschieden verlangt, weshalb diese Methode hier nur im Prinzip angegeben werden soll. Zur Ausführung wird eine Kugelmühle oder auch ein kräftiges Faß von bestimmten Dimensionen verwendet, das durch den Antrieb einer Maschine eine bestimmte Zahl von Umdrehungen, etwa 12 bis 20 pro Minute, macht. Eine gewisse Anzahl von Pflasterklinkern wird mit einer Anzahl von Eisenstücken von vorgeschriebener Gestalt und angegebenem Gewicht in das Faß gelegt, worauf dasselbe die vorgeschriebene Zahl von Touren zu machen hat, wobei sich die Fabrikate mehr oder weniger abnutzen. Werden die Steine vor und nach dem Versuche gewogen, so läßt sich daraus der Verlust, d. i. die Abnutzung, leicht berechnen; sie wird in Gewichtsprozenten ausgedrückt.

4. Prüfung auf Festigkeit.

Diese Prüfung kommt fast ausschließlich für Baumaterialien in Betracht. Die Druckfestigkeit, auch rückwirkende Festigkeit genannt, erstreckt sich auf Bausteine aller Art, die Bruchfestigkeit auf vorkragende Konsolen, Dachziegel und andere dünne Platten etc. Röhren werden auf äußeren und inneren Druck geprüft. Diese Prüfungen werden am besten mit hydraulischem Druck ausgeführt, und dienen hierzu die hydraulischen Pressen.

---

[1]) Prof. Dr. Böhme, Untersuchungen über künstliche Steine in Mitteilung. aus der Königl. Versuchsanstalt 1891, S. 153.

Die hydraulische Presse von Brinck & Hübner in Mannheim wird in verschiedenen Größen bis zu einem Maximaldruck von 150000 kg gebaut. Die Preßplatten ruhen in halbkugelförmigen Lagern, wodurch eine senkrechte Druckrichtung erzielt wird. Das Ablesen des Druckes erfolgt mittels Zeiger durch ein Manometer, dessen eine Seite den Druck in Atmosphären, die andere in kg angibt. Bei Zerstörung der Probe bleibt der Zeiger stehen und das Manometer gestattet das Ablesen des erreichten Druckes, der pro qcm berechnet und angegeben wird. Außer diesem Apparat ist zur Feststellung der Druckfestigkeit noch der Apparat von S. Amsler, Laffon & Sohn in Schaffhausen in Anwendung.

a) Prüfung auf Druckfestigkeit.

Diese wird mit würfelförmigen Stücken vorgenommen, die bei Ziegelsteinen dadurch erzielt werden, daß man einen Stein hälftet und die beiden Hälften so aufeinander legt und an den Berührungs-, sowie an den Druckflächen dünne Mörtelbänder aus reinem Portlandzement anbringt, welche einerseits die Hälften miteinander verbinden, andererseits parallele Druckflächen ergeben. Die Prüfung wird vielfach nicht nur an trockenen Steinen, sondern auch an wassersatten Probekörpern vorgenommen. Es sollen mindestens je 6 Probestücke geprüft werden.

b) Prüfung von Röhren auf äußeren Druck.

Diese Prüfung wird sehr verschieden ausgeführt und die Art der Ausführung vielfach von der abnehmenden Behörde vorgeschrieben.

Die Königl. Mechanische Technische Versuchsanstalt in Charlottenburg benutzt hierzu eine hydraulische Presse. Die Röhren werden oben und unten mit einem 10 cm breiten Stück Kiefernholz belegt, gegen welches sich die Druckplatten pressen. Zwecks Messung der Zusammendrückbarkeit der Röhren werden die Rohrdurchmesser in senkrechter und wagerechter Richtung bei verschiedener Belastung gemessen.

c) Prüfung der Röhren auf inneren Druck.

Diese ist ebenfalls auf sehr verschiedene Arten ausgeführt worden. Nach dem Verfahren von Rudeloff[1]) werden in die Rohrenden Lederstulpen, welche zwecks Erzielung einer guten Dichte mit Gelatine ausgegossen sind, und hinter diese eiserne und hölzerne Zylinder eingeführt, von welchen der eine zur Aufnahme des Druckleitungsrohrs durchbohrt ist. Um den Lederstulpen einen festen Halt zu geben, wird das Rohr zwischen zwei Querhölzer gebracht, die gegen die vorgelegten Zylinder mittels Zugstangen gedrückt werden, ohne jedoch die Rohrenden selbst zu berühren.

[1]) Mitteilungen a. d. Königl. techn. Versuchsanstalten 1892, S. 101.

d) Zur Prüfung von Dachziegeln auf Bruchfestigkeit

wird nach den Beschlüssen der Konferenzen die untere Fläche derselben mit zwei Leisten aus Portlandzement von ca. 1 cm Breite in einer lichten Entfernung von 20 cm versehen, während in der Mitte der oberen Seite eine ebensolche Leiste aus Portlandzement der Breite nach aufgebracht wird. Die zu prüfenden Ziegel werden auf die unteren Leisten gelegt und die Belastung erfolgt auf die obere Leiste.

5. Prüfung der Wetterbeständigkeit.

Diese Prüfung beabsichtigt, die Einflüsse festzustellen, welche die Witterung auf die Baumaterialien auszuüben vermag.

a) Prüfung auf schädliche Einlagerungen.

Es kommt hierbei hauptsächlich der kohlensaure Kalk in Stücken, sowie Schwefelkies und Gips in Betracht. Diese verursachen im gebrannten Zustande leicht Aussprengungen der Fabrikate, wenn letztere der feuchten Atmosphäre ausgesetzt sind. Zur Prüfung bedient man sich einer geräumigen Glasglocke, unter welche die Proben gebracht werden, wobei die Glocke in ein untergestelltes, mit Wasser gefülltes Gefäß taucht, ohne daß die Objekte von dem Wasser berührt werden. Wenn nach Verlauf von 8 Tagen Absprengungen noch nicht beobachtet werden, so kann man sicher sein, daß derartige schädliche Beimengungen nicht vorhanden sind. Gut ist jedoch, wenn bei solchen Prüfungen auch eine Probe des Rohmaterials mit in Betracht gezogen werden kann. Das Rohmaterial wird in Wasser zerteilt, die feinen Anteile durch ein 900-Maschensieb gegossen, der Rückstand auf diesem Siebe nach sorgfältigem Auswaschen getrocknet und gewogen, worauf derselbe auf Vorhandensein genannter, schädlicher Beimengungen geprüft wird.

Nach den Beschlüssen der Konferenzen sollen derartige schädliche Bestandteile außer durch das Rohmaterial am fertigen Fabrikat in der Weise ermittelt werden, daß Stücke mit gespanntem Wasserdampf von $^1/_4$ Atmosphäre Überdruck 3 Stunden lang behandelt werden. Zu diesem Zwecke werden die Stücke der Proben derart in einem teilweise mit Wasser gefüllten Papinschen Topf aufgestellt, daß dieselben nicht vom Wasser berührt, sondern nur vom Dampf getroffen werden. Bei allen diesen Prüfungen ist event. die Lupe zu Hilfe zu nehmen.

b) Prüfung auf Frostbeständigkeit.

Nach den Beschlüssen der Konferenzen sollen von den mit Wasser gesättigten Proben 5 auf Druckfestigkeit geprüft werden (s. unter A 1 b), während die übrigen 5 in einen Eisschrank zu stellen sind, der eine

Temperatur von mindestens — 15° C. hervorzubringen gestattet. Hier verbleiben dieselben 4 Stunden, worauf sie herausgenommen und mittels Wasser von 20° C. aufgetaut werden. Die dadurch losgelösten Teilchen verbleiben bis zum Ende des ganzen jeweiligen Versuchs in den Gefäßen, worin das Auftauen erfolgt. Das Frierenlassen und das darauf erfolgende Auftauen ist 25mal zu wiederholen, wonach die abgebröckelten Teile getrocknet, gewogen und auf das Steingewicht bezogen werden. Bei dieser Probe ist mittels der Lupe festzustellen, ob Risse oder Absplitterungen auftreten.

Nach voraufgegangenen Frostversuchen ist eine Druckprobe der getrockneten Ziegel vorzunehmen und das Resultat mit den übrigen Druckproben derselben Ziegel zu vergleichen.

Für die Wetterbeständigkeit ist aber auch die Menge und Art der in einem Baumaterial vorhandenen wasserlöslichen Salze maßgebend, deren Ermittelung unter den chemischen Prüfungsmethoden aufgeführt ist.

6. Prüfung auf Feuerbeständigkeit.

Die Feuerbeständigkeit erstreckt sich auf die Feuersicherheit, sowie auf Feuerfestigkeit. Feuersicherheit ist diejenige Eigenschaft der Körper, die dieselben einer plötzlichen Erwärmung entgegensetzen, ohne ihre Festigkeit einzubüßen. Da die gebrannten Tonfabrikate sich aber in hohem Grade als feuersicher erwiesen haben, so kommen Prüfungsmethoden für dieselben nicht in Betracht.

Weit wichtiger für die Tonfabrikate ist die Feuerfestigkeit, das ist der Widerstand, dem ein Körper hohen Temperaturen entgegenzusetzen vermag, wobei die in den betreffenden Feuerungsanlagen ausgeführten Prozesse zu berücksichtigen sind. Es ist daher bei Beurteilung die Art des Fabrikats, sowie seine Porosität in Betracht zu ziehen.

Die Prüfung fertiger Fabrikate auf Feuerfestigkeit geschieht nach den Methoden der Prüfung der Tone. Dieselbe erfolgt entweder nach Dr. Bischof (S. 582) oder nach Dr. Seger (S. 589), welche letztere Methode in dem Laboratorium der Deutschen Töpfer- und Ziegler-Zeitung[1]) eine wesentliche Vereinfachung gefunden hat und daher hier wiedergegeben werden soll. Die Vereinfachung besteht in der Art des Anzündens des zum Glühen der Proben benutzten Brennstoffes. Ca. 30 g Holzkohle werden in einem Sieblöffel über einer kräftigen Bunsenflamme oder in einem anderen Feuer zur Glut gebracht, hierauf in den Devilleschen Ofen eingeführt und bei langsamem Treten des Blasebalges der abgewogene Brennstoff — Koks oder Graphit — zugegeben. Hierdurch wird die lästige

[1]) K. Dümmler, Handbuch der Ziegelfabrikation, 1900.

Anwendung von Papier vermieden, dessen Asche stets Ofenfutter und Tiegel angreift. Der Betrieb des Blasebalges ist derart, daß nur 40 Tritte in der Minute gemacht werden, wodurch die Arbeit offenbar erleichtert wird.

Zur Herstellung der kleinen Probekörper wird das Fabrikat gepulvert und das Pulver unter Zusatz von etwas Gummischleim zu Tetraëdern verformt. Es empfiehlt sich jedoch, ein abgeschlagenes Stückchen der Probe in den Tiegel mit einzusetzen, was besonders dann geschehen sollte, wenn grobkörniger Quarz als Magerungsmittel verwendet wurde, was immerhin noch vielfach geschieht. Um den Tetraëdern einen festeren Stand zu sichern, klebt man sie mit etwas Gummischleim auf das im Tiegel liegende Chamotteplättchen auf. Abwechselnd mit den Probekörpern setzt man die als Maßstab für die Prüfung dienenden Normaltone oder Segerkegel ein, die ebenfalls die Form von Tetraëdern haben.

B. Chemische Untersuchung.

1. Allgemeine Analysen.

a) Ermittelung der Zusammensetzung gebrannter Fabrikate.

Für die Ermittelung der Zusammensetzung gebrannter Fabrikate kommt die auf Seite 591 ff. angegebene chemische Analyse der Tone in Betracht. Die rationelle Analyse (S. 596) läßt sich an gebrannten Waren nicht mehr ausführen. Es sind durch Aufschluß mit kohlensaurem Natronkali zu ermitteln: Kieselsäure, Titansäure, Aluminiumoxyd, Eisenoxyd, Kalk und Magnesia. Durch Aufschluß mit Flußsäure oder Fluorammonium werden die Alkalien bestimmt.

Bei Glasuren kommen außerdem in Frage: Borsäure, Zinnoxyd, Bleioxyd, Zinkoxyd, Baryt, sowie die färbenden Substanzen: Antimon, Kupfer, Kobalt, Nickel, Chrom, Uran, Phosphorsäure, neben den Edelmetallen Gold, Silber, Platin und Iridium.

Die Auswahl der Probe hat so zu erfolgen, daß dieselbe einem guten Durchschnitt entspricht. Bei glasierten Waren ist darauf zu sehen, daß der Scherben von der Glasur- oder Engobeschicht unterschieden wird. Es ist naturgemäß, Scherben und Glasur getrennt zu untersuchen. Größere Schwierigkeiten macht die Gewinnung der Glasur, weil diese in verhältnismäßig geringer Menge an dem Fabrikat auftritt, außerdem bei guter Ware sehr fest haftet. Die mit Hammer und Meißel vorsichtig abgeschlagenen Glasurstückchen werden gesammelt und hierauf die etwa noch anhaftenden Scherbenteile sorgfältig durch Abschleifen entfernt. Nachdem die Glasurstückchen im Achatmörser fein gerieben sind, ist die Probe für die Analyse fertig. Vielfach gelingt es nicht, eine ge-

nügende Glasurmenge auf mechanischem Wege zu beschaffen. Man muß sich in solchen Fällen in anderer Weise helfen; so können Bleiglasuren schon durch starke Salzsäure zersetzt werden, ohne daß der Scherben merklich angegriffen wird.

Ist das gewonnene Glasurpulver bleihaltig, so kann dasselbe in einer Porzellanschale durch kochende Salzsäure vollständig aufgeschlossen werden. Andere Glasuren setzen diesem Reagens einen größeren Widerstand entgegen, so daß der Aufschluß mit kohlensaurem Natronkali, Flußsäure oder Fluorammonium erfolgen muß.

Sind die oben erwähnten Edelmetalle, Gold, Platin, Iridium, nicht als färbende Oxyde in der Glasur enthalten, sondern als Dekorationsmittel auf der Glasur aufgetragen, so lassen sich dieselben durch ihren Glanz leicht erkennen. Diese Edelmetalle gehen bei Behandlung mit Königswasser in Lösung und lassen sich so nachweisen. Bei Dekoration mit Silber ist zum Auflösen nur Salpetersäure anzuwenden.

Die Feststellung der einzelnen Bestandteile erfolgt nach den Regeln der allgemeinen chemischen Analyse, worauf hier zu verweisen ist. Nach Bestimmung der prozentischen Zusammensetzung wird die Molekularformel ermittelt. Letztere erhält man durch Division des Prozentgehaltes durch das jeweilige Molekulargewicht. Die gewonnenen Zahlen werden nach Anzahl der im Molekül vorhandenen Sauerstoffatome in einzelne Gruppen geordnet, und zwar derart, daß die Monoxyde, Sesquioxyde und die Dioxyde für sich zusammengestellt werden, etwa wie folgt:

$$\left.\begin{matrix} 2{,}5\ SiO_2 \\ 0{,}5\ SnO_2 \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} 0{,}25\ Al_2O_3 \\ 0{,}05\ Fe_2O_3 \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} 0{,}7\ PbO \\ 0{,}2\ CaO \\ 0{,}1\ K_2O \end{matrix}\right.$$

Aus der Molekularformel läßt sich leicht ein Bild über die Herstellung der Glasurmassen gewinnen. Gehen wir von der Zusammensetzung der zur Herstellung der Massen und Glasuren am häufigsten benutzten Mineralien und Chemikalien aus, so läßt sich die Zusammenstellung der Glasur oder Masse aus den mutmaßlich verwendeten Stoffen rekonstruieren. Z. B. 0,1 K_2O ergibt mit 0,1 Al_2O_3 + 0,6 SiO_2 verbunden = 0,1 Feldspat (= 55,6 Gewichtsteile); 0,2 CaO würden 0,2 CaO, CO_2 oder 20,0 Gewichtsteilen reinem Marmor, 0,7 PbO = 155,68 reiner Bleiglätte entsprechen. Der restierende Anteil von 0,15 Aluminiumoxyd kann als Tonsubstanz zur Verwendung gelangt sein und würde mit 0,30 Kieselsäure + 0,30 Wasser verbunden als 0,15 Tonsubstanz = 38,7 Gewichtsteile reinen Kaolins ergeben.

0,05 Fe_2O_3 kann als solches verwendet = 8 Gewichtsteile in Betracht gezogen werden. 0,5 SnO_2 entsprechen 75 Gewichtsteilen Zinnoxyd (Zinnasche). Die restierende 1,6 Kieselsäure ist als reiner Quarz, Feuerstein oder dergl. mit 90 Gewichtsteilen in Anrechnung zu bringen.

Vermischt man die berechneten Substanzen in den angegebenen Gewichtsmengen und frittet dann die Materialien zusammen, so wird man eine Glasur von angegebener Zusammensetzung erhalten. Hätte das Kali im Vergleich zum Aluminiumoxyd vorgeherrscht, so müßte dessen Ursprung in einem Kalisalz, wie Pottasche, Salpeter, Sylvin oder auch schwefelsaurem Kali zu suchen sein. Sind Kalk und Magnesia nur in geringen Mengen vorhanden, so können dieselben als zum Feldspat gehörig mit dem Alkali in Anrechnung gebracht werden.

b) Bestimmung des Gehaltes an Aluminiumoxyd.

Vielfach wird bei Lieferung feuerfester Waren ein bestimmter Gehalt an Aluminiumoxyd vereinbart. Die Feststellung desselben erfolgt nach der bei Analyse der Tone angegebenen Methode (S. 593).

2. Bestimmung der löslichen Salze.

Eine derartige Untersuchung kommt wohl ausschließlich bei Baumaterialien aus gebranntem Ton in Betracht. Nach den Bestimmungen der Konferenzen sollen hierzu 5 Steine und zwar die schwächstgebrannten verwendet werden, die noch nicht vom Wasser berührt sein dürfen. Diese Steine sind für den Zweck der Untersuchung nach drei Richtungen hin zu spalten und an den erhaltenen 8 Spaltungsstücken die nach dem Steininneren gelegene Ecke abzuschlagen. Letztere Stückchen werden derart gepulvert, daß alles durch ein Sieb mit 900 Maschen pro qcm hindurchgeht. Von dem Pulver wird der feine Staub durch ein Sieb mit 4900 Maschen pro qcm abgesiebt und der Rückstand für die Untersuchung verwendet. 25 g des Pulvers werden mit 250 ccm destilliertem Wasser übergossen und unter Ersatz des verdampfenden Wassers 1 Stunde lang gekocht, hierauf abfiltriert und ausgewaschen. Die erhaltene Flüssigkeit wird eingedampft, der Rückstand schwach geglüht und in Prozenten des Steingewichts angeführt. Die erhaltene Salzmasse soll quantitativ analysiert werden. Es kommen in Betracht: Schwefelsäure, Kalk, Magnesia, Kali und Natron, die nach den allgemeinen analytischen Methoden zu bestimmen sind. Am geeignetsten wird der Rückstand in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gelöst und die Lösung auf 200 ccm durch Zusatz von destilliertem Wasser gebracht; 100 ccm dienen zur Bestimmung von Schwefelsäure und Alkalien, die andere Hälfte wird zur Ermittelung des Gehaltes an Kalkerde und Magnesia verwendet.

Neben den schwefelsauren Salzen enthalten die Tone nicht selten Vanadinverbindungen. Wenn dieselben auch nur in sehr geringer Menge vorhanden sind, so machen sie sich doch an gebrannten Tonbausteinen durch ihre stark färbende Wirkung leicht unangenehm bemerkbar, die

sich nach dem Feuchtwerden der Steine als grünlich-gelber Ausschlag erkennen läßt. Eine quantitative Bestimmung dieser Vanadinverbindung wird in der Regel nicht gewünscht, sondern nur ein qualitativer Nachweis. Der grünlich-gelbe Ausschlag wird leicht in heißem Wasser gelöst und bildet mit demselben eine grün-gelbe Flüssigkeit, die nach dem Eindampfen die Vanadinverbindungen zurückläßt. In der inneren Flamme des Bunsenbrenners färben die Vanadinverbindungen die Boraxperle schön grün, wie Chrom. Besonders bei geringen Vanadinmengen verschwindet die grüne Färbung durch Erhitzen in der äußeren Flamme. Durch Salpetersäure werden die Vanadinverbindungen in Vanadinsäure übergeführt, die mit Ammoniak und Chlorbaryum als schokoladenbrauner Niederschlag gefällt wird. Mit Galläpfelaufguß gibt die Vanadinsäure einen schwarz-blauen, mit Kalium-Eisencyanür einen flockigen, apfelgrünen Niederschlag, der in verdünnten Säuren unlöslich ist.

Außer den angeführten Salzen gelangen auch in stark poröse Bausteine lösliche Salze nach der Vermauerung, die teilweise dem benutzten Mörtel, teilweise dem umgebenden Erdreich entstammen; so sind u. a. Chlorverbindungen, kohlensaure und phosphorsaure Salze neben schwefelsauren Salzen als Auswitterungsprodukte von derartigen Bausteinen nachgewiesen worden. Steht das Mauerwerk mit verwesenden, stickstoffhaltigen Substanzen in Verbindung, so können auch salpetersaure Salze in die Ziegel gelangen. Niemals wird jedoch in frisch gebrannten Tonbausteinen Salpeter enthalten sein, der noch vielfach in den Köpfen von Baubeflissenen spukt. Nachweis und Bestimmung solcher Salze erfolgt nach den allgemeinen analytischen Methoden.

3. Prüfung auf Säurebeständigkeit.

Die Prüfung wird in verschiedenen Laboratorien noch auf verschiedene Weise vorgenommen. Das Laboratorium der Deutschen Töpfer- und Ziegler-Ztg. verwendet zum Versuche das Pulver der zu prüfenden Probe, das zwischem einem Sieb von 900 und 4900 Maschen verbleibt. 25 g desselben werden in einem Erlenmeyerschen Kolben der Einwirkung von 250 ccm einer 10 proz. Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure 24 Stunden lang unter öfterem Umschütteln ausgesetzt. Die überstehende Flüssigkeit wird hierauf durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter gegossen, der Rückstand mit heißem Wasser sorgfältig ausgewaschen und sodann auf das Filter gespült. Nachdem Filter mit Inhalt bei 110° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet ist, gibt die Differenz der beiden Gewichte den Verlust an Metalloxyden an.

Prof. Dr. Seger und E. Cramer verwenden zu dieser Prüfung das Pulver, welches zwischen den Sieben von 64 und 121 Maschen pro

qcm verbleibt, und behandeln dasselbe mit der 10fachen Menge einer 10 proz. Salz- und Salpetersäure 24 Stunden lang[1]).

Dr. Kämmerer-Nürnberg prüft die Probestücke auf ihr Verhalten gegen 1 proz. Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure während 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und stellt hierauf die Veränderung des Gewichtes und der physikalischen Eigenschaften der Proben fest.

Nach dem Deutschen Reichsgesetz betr. den Verkehr mit Nahrungs mitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen (14. Mai 1879) ist die Verwendung von bestimmten Stoffen und Farben zur Herstellung von Eß-, Trink- und Kochgeschirr, sowie das erwerbsmäßige Verkaufen und Feilhalten solcher Gegenstände, welche diesem Verbote zuwider hergestellt sind, strafbar (§§ 5, 8, 12, 13, 14). Dieses Gesetz schließt Herstellung und Vertrieb bleiglasierter Geschirre ein, die geeignet sind, die Gesundheit der Menschen zu gefährden. Es ist dies dann der Fall, wenn die verwendete Glasur fähig ist, Blei an die in solchem Gefäße aufzubewahrenden flüssigen oder festen Speisen abzugeben.

Die Prüfung der Glasuren auf diesen gesundheitsschädigenden Einfluß erfolgt durch halbstündiges Kochen von starkem Essig (5 proz. wasserhaltige Essigsäure) in dem glasierten Geschirr und Nachweis von in Lösung gegangenem Blei nach den allgemeinen Regeln der qualitativen Analyse.

Während also in Deutschland bleiglasierte Geschirre, welche an starken Essig Blei abgeben, weder hergestellt, noch verkauft, noch feilgehalten oder in Verkehr gebracht werden dürfen, ist in England die Verwendung von Bleiglasuren verboten[2]), welche an verdünnte Salzsäure mehr als 5 Proz. Blei, als Bleimonoxyd berechnet und auf die trockene Glasurmasse bezogen, abgeben. Hierzu ist folgende Prüfungsmethode vorgeschrieben. Eine gewogene Menge des getrockneten Materials wird 1 Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur mit der 1000fachen Menge einer wässerigen Salzsäurelösung von 0,25 Proz. HCl-Gehalt fortwährend geschüttelt. Diese Flüssigkeit soll nach einstündigem Stehenlassen filtriert und in einem aliquoten Teil des klaren Filtrates das gelöste Blei als Schwefelblei gefällt und als Bleisulfat gewogen werden, woraus die abgegebene Menge an Bleioxyd berechnet wird.

4. Prüfung der Glasuren auf Verwitterbarkeit.

Analog der Weberschen Methode[3]), die Gläser auf Entglasung zu prüfen, setzt man die glasierten Waren den Dämpfen starker Salzsäure

[1]) M. Gary, Röhrenprüfung, Baumaterialienkunde, III. Jahrg., Heft 3, S. 35 ff.

[2]) s. The Brickbuilder and Cementmaker, London 1902, S. XXXVI; vgl. auch Zsch. angew. Ch. 1902, Jahrg. XV, Heft 19, S. 471.

[3]) R. Weber, Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes in Preußen, 1863, S. 131.

24—30 Stunden aus und beobachtet, ob eine Zersetzung der Glasur stattfindet, was sich durch einen weißen Beschlag auf der Glasuroberfläche zu erkennen gibt. Zur Ausführung des Versuchs dient eine größere Glasglocke, die luftdicht auf eine untergesetzte Glasplatte aufgesetzt werden kann. Auf diese letztere wird ein flaches Porzellangefäß gestellt, das starke, rohe, rauchende Salzsäure enthält. Über den Rand des Gefäßes legt man zwei schmale Porzellan- oder Glasstreifen, die als Träger des zu prüfenden Objektes dienen. Das Auflegen der Probe erfolgt am besten derart, daß die Glasurfläche direkt auf den Unterlagern ruht. Nachdem das Ganze mittels der Glasglocke überdeckt ist, wird es bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Ist auf der Glasur nach Verlauf der angegebenen Zeit ein Beschlag eingetreten, so kann derselbe mittels heißen Wassers abgespült und qualitativ geprüft werden. Gute Glasuren sollen eine solche Probe ohne Zersetzung aushalten.

C. Anhang: Prüfung der Dachschiefer.

Für die Beurteilung der Dachschiefer kommen folgende Punkte in Betracht:

Struktur, Härte, Klang, Porosität, mikroskopische Beschaffenheit (Feststellung etwaiger Einlagerungen von Pyrit, Markasit, Calcium- und Magnesiumkarbonat, sowie von Gips), Frostbeständigkeit und Verhalten gegen höhere Hitzegrade.

Die chemische Untersuchung hat sich auf die Bestimmung von Calcium- und Magnesiumkarbonat, auf Gips und auf Schwefeleisen zu erstrecken. Ein guter Schiefer soll möglichst strukturfrei sein und einen hellen Klang haben. Die Härte soll mindestens = 2 nach der Mohsschen Skala sein. Der Schiefer wird um so weniger gut sein, je größer die Menge der eingelagerten Mineralien von Pyrit, Markasit und kohlensauren Erden ist. Vorhandener Gips ist bereits ein Zeichen, daß eine Zersetzung eingetreten ist, die zur baldigen Zerstörung führt.

Nach Prof. Brunner-Lausanne[1]) ist für die Beurteilung der Güte außerdem von Wichtigkeit:

1. Der Imbibitionsversuch; für denselben werden Stücke von 12 cm Länge und 6 cm Breite aus dem Schiefer mit der Säge herausgeschnitten und in ein Becherglas gestellt, dessen Boden 1 cm hoch mit Wasser bedeckt ist. Hierauf wird das Glas geschlossen, 24 Stunden stehen gelassen und dann wird beobachtet, wie hoch das Wasser im

[1]) Aus Bayer. Industrie- und Gewerbeblatt durch Deutsche Töpfer- und Ziegler-Ztg. 1894, No. 47.

Schiefer gestiegen ist, was einen Maßstab für die Güte des Schiefers gibt. Gute Schiefer werden dabei nur wenige mm über der Wasseroberfläche feucht werden.

2. Der Verwitterungsversuch. Ein 7 cm langes und 3 cm breites Stück Schiefer wird in einem Glaszylinder frei aufgehängt, auf dessen Boden sich 100 ccm einer gesättigten, wässerigen Lösung von schwefliger Säure befinden. Ein guter Schiefer wird 4—6 Wochen, oft monatelang intakt bleiben. Eine Zerstörung, welche der Verwitterung gleichbedeutend ist, ist auf den Gehalt an Schwefeleisen, wovon der Markasit schädlicher als der Pyrit ist, sowie auf den Gehalt an kohlensauren Erden zurückzuführen.

Zur Bestimmung der schwefelsauren und kohlensauren Erden werden 5 g der Durchschnittsproben mit Salzsäure digeriert und nach Zufügen eines Überschusses der letzteren das Ganze auf siedendem Wasserbade erwärmt, bis sämtliche Kohlensäure ausgetrieben ist. Die überstehende Flüssigkeit wird in einen Kolben von 500 ccm Inhalt filtriert und der Rückstand mit heißem Wasser ausgewaschen. Nachdem der Kolbeninhalt erkaltet und bis zur Marke aufgefüllt ist, werden 100 ccm zur Bestimmung der alkalischen Erden und 200 ccm zur Ermittelung eines etwaigen Gehaltes an Schwefelsäure verwendet.

Die Bestimmung der an alkalische Erden gebundenen Kohlensäure erfolgt entweder aus dem Glühverluste, den das Material beim Übergießen erleidet, oder durch Benutzung des Scheiblerschen Apparates, bezw. durch direkte Wägung[1]).

Zur Feststellung des Schwefelgehaltes werden 2—5 g der feingeriebenen Durchschnittsprobe wiederholt mit Königswasser in einer geräumigen Porzellanschale unter Erwärmen auf siedendem Wasserbade digeriert und das Ganze schließlich eingedampft. Den trockenen Rückstand feuchtet man mit Salzsäure an, fügt Wasser zu, erwärmt auf dem Wasserbade, filtriert die klar überstehende Flüssigkeit und wäscht nach dreimaliger Wiederholung des Auslaugens den Rückstand auf dem Filter mit heißem Wasser vollständig aus. Im Filtrat wird die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt, als schwefelsaurer Baryt bestimmt und, nachdem die nach dem oben angegebenen Verfahren bestimmte Schwefelsäure abgezogen, auf Schwefel umgerechnet. 64 Gewichtsteile Schwefel verbinden sich mit 56 Gewichtsteilen Eisen zu Schwefelkies FeS_2, der als Pyrit oder Markasit mittels des Polarisationsmikroskopes nachgewiesen werden kann.

[1]) Vgl. auch S. 171.

Tonerdepräparate.

Von

Prof. Dr. G. Lunge in Zürich.

Als ***Rohmaterial*** für diese Industrie dient hauptsächlich Kaolin und Bauxit. Die Untersuchung des ersteren wird nach den im Abschnitt „Tonanalyse" beschriebenen Methoden vorgenommen. Es sei hier nur bemerkt, daß nach Papier-Ztg. 1904, 259 der Verein französischer Papierfabrikanten einen Feuchtigkeitsgehalt von 10 Proz. im Kaolin für zulässig erklärt hat, während in Deutschland 8 Proz., in England 5—6 Proz. für annehmbar gerechnet werde.

Für Bauxit schreiben Schneider und Lipp[1]) vor, ihn mit 5 bis 10 Tl. Soda zu schmelzen, die Schmelze mit Wasser aufzuweichen, mit Schwefelsäure einzudampfen, bis die überschüssige Säure zu verdampfen anfängt, zu verdünnen, die ausgeschiedene Kieselsäure von der Lösung abzufiltrieren, im Filtrat Eisenoxyd von Tonerde und Titansäure nach Chancels Methode durch Natriumthiosulfat zu trennen (vgl. unten S. 622). Durch Kochen der Lösung fällt dann die Tonerde zusammen mit der Titansäure aus; man löst den Niederschlag in Salzsäure und fällt die Tonerde durch Ätznatron aus.

Über Bauxitanalyse habe ich von Herrn P. Kienlen in Aix-en-Provence folgende, aus langer Praxis stammende Mitteilungen empfangen.

Man trocknet 2,5 g feinst gepulverten Bauxit 8 Stunden bei 100° und kocht ihn mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Säure, 1 Wasser) unter gutem Umschütteln zur Vermeidung von Krustenbildung, bis sich Dämpfe von SO_3 entwickeln. Nach vollständigem Erkalten schüttet man den Brei von Sulfaten in 300 ccm kalten Wassers, unter Vermeidung von starker Temperaturerhöhung (wodurch TiO_2 niederfallen würde), setzt 10 ccm Salzsäure zu und digeriert 6 Stunden unter Umschütteln. Dann filtriert man die ausgeschiedene Kieselsäure ab, die noch ganz wenig Al_2O_3 und eine Spur TiO_2 enthalten kann; die Lösung und

[1]) Jurisch, Fabrikation der schwefelsauren Tonerde. Berlin 1894, S. 45.

Waschwässer bringt man auf 500 ccm. Die geglühte und gewogene rohe Kieselsäure wird mit 3—4 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 2 ccm Flußsäure eingedampft und geglüht; der Gewichtsverlust zeigt die SiO_2. Der Rückstand kann ohne merklichen Fehler $= Al_2O_3$ gesetzt werden; für ganz genaue Arbeit schmilzt man ihn mit Kaliumbisulfat, löst die Schmelze in kaltem, mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, neutralisiert fast vollständig, verdünnt stark und schlägt die TiO_2 durch zweistündiges Kochen nieder.

Von den oben erhaltenen 500 ccm der von der SiO_2 getrennten Lösung entnimmt man 200 ccm (= 1 g Bauxit), neutralisiert mit Soda bis zum Entstehen eines geringen Niederschlages, den man durch wenig verdünnte Schwefelsäure wieder auflöst, reduziert das Eisenoxyd zu Oxydul durch Natriumbisulfit oder gasförmige SO_2, verdünnt auf 400 bis 450 ccm und kocht 2 Stunden unter Ersatz des verdampfenden Wassers durch wässerige Lösung von SO_2. Unter diesen Umständen fällt alle Titansäure frei von Eisen nieder; nach dem Erkalten füllt man auf 500 ccm auf und gießt durch ein trockenes Filter. Darauf wäscht man die TiO_2 mit warmem, etwas salmiakhaltigem Wasser, hält aber das Waschwasser von dem ersten Filtrat getrennt; die TiO_2 wird dann getrocknet, stark geglüht und gewogen.

Von dem obigen Filtrat kocht man 125 ccm (= 0,25 g Bauxit) bis zur Entfernung der SO_2, setzt noch ein wenig reines Zink zu, verdünnt stark und titriert die schwach mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit Chamäleon (S. 384).

Zur Bestimmung von Tonerde, Eisenoxyd und Titansäure zusammen versetzt man 25 ccm der ersten Lösung (= 0,125 g Bauxit) mit ein wenig rauchender Salpetersäure und Salzsäure, verdünnt stark, schlägt mit Ammoniak im Kochen[1]) nieder, wäscht den Niederschlag durch Dekantieren, löst ihn in Salzsäure auf, schlägt von neuem kochend mit NH_3 nieder, wäscht aus und wägt. Durch Abziehen der früher gefundenen TiO_2 und Fe_2O_3 erfährt man das Al_2O_3. Man kann auch Eisen und Tonerde durch andere bekannte Methoden trennen.

Eine andere Probe Bauxit glüht man 15 Minuten vor dem Gebläse, um das chemisch gebundene Wasser + organische Substanz zu ermitteln.

Nach Baud (Revue gén. chim. pure et appl. 6, 368, durch Ch. Cbl. 1903, II, 967) gehe bei der beschriebenen Methode Korund und Titansäure in den in verd. Schwefelsäure unlöslichen Rückstand. Nach ihm löst man 2 g Substanz in mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure, ohne zu kochen, filtriert in einen Literkolben, wäscht den Rückstand, trocknet ihn, schmilzt mit 1—2 g Kaliumbisulfat einige Minuten

[1]) Vgl. jedoch unten S. 622.

lang, löst in heißem Wasser und filtriert in den gleichen Kolben. Nun ist die Kieselsäure völlig rein. Im Filtrat bestimmt man das Titan kalorimetrisch, auf Grund der Farbenreaktion mit Wasserstoffsuperoxyd. Zur Vergleichung dient eine schwefelsaure Lösung von bekanntem Gehalt an Titansäure, der man soviel Ferrisulfat zusetzt, daß sie ebenso stark wie das obige Filtrat gefärbt ist, worauf noch 1 ccm H_2O_2 hinzukommt. Oder man titriert das Titan durch Kaliumpermanganat, nachdem es durch Zink zu TiO_2 reduziert worden ist.

Betriebskontrolle[1]). Der Rückstand von der Aufschließung des Bauxits durch Soda oder Natronlauge enthält alles Eisenoxyd, einen Teil der Kieselsäure, alle Titansäure (als Natriumsalz) und mehr oder weniger lösliche oder unlösliche Verbindungen von Natron mit Tonerde und Kieselsäure. Man bestimmt darin meist Eisenoxyd, Tonerde und lösliches Natron. Man kocht 2 g des Rückstandes mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure + 3 ccm Wasser, bis die rote Farbe verschwunden ist, verdünnt ein wenig, filtriert und bringt auf 100 ccm. Davon werden 10 ccm mit Chamäleon (nach Reduktion) auf Eisen titriert, in 20 ccm Tonerde + Eisenoxyd zusammen durch Ammoniak ausgefällt und gewogen. Das lösliche Natron bestimmt man durch Kochen mit Salmiak und Auffangen der NH_3-Dämpfe in titrierter Salzsäure (vgl. Knoblauch, Zsch. anal. Ch. 1882, 161). — Lufttrockene Rückstände enthalten 3 bis 4 Proz. Na_2O und 5—6 Proz. Al_2O_3.

Aluminatlauge. Bei guter Fabrikation soll diese auf 1 Mol. Al_2O_3 (102,2) 1,75—1,8 Mol. Na_2O (62,1) enthalten. Die starken, zum Niederschlagen bereiten Laugen zeigen 35—36° B. (heiß gewogen) und enthalten meist 170—175 g Na_2O im Liter. Man verdünnt davon 10 ccm auf 100 ccm und entnimmt davon wieder 10 ccm. Hierin bestimmt man das Natron durch Titrieren mit Phenolphtalein und Normalsäure im Kochen, die Tonerde gewichtsanalytisch durch Niederschlagen der mit HCl sauer gemachten Lösung mit Ammoniak, oder in folgender Weise: Man säuert 10 ccm (= 1 ccm der ursprünglichen Lauge) genau mit Salzsäure an, bis der Niederschlag von Tonerde sich darin aufgelöst hat, setzt Natriumacetatlösung und freie Essigsäure zu, dann 40 ccm einer $^1/_{10}$ N.-Lösung (20,865 g im Liter) von Ammoniumnatriumphosphat, worin 1 ccm = 0,00511 Al_2O_3 anzeigt, bringt zum Kochen und titriert mit Uranacetatlösung zurück, ohne Filtrieren[2]).

[1]) Nach Angaben von P. Kienlen.

[2]) Kienlen findet die von Bayer vorgeschlagene volumetrische Bestimmung des Natriumaluminats mit Schwefelsäure und Tropäolin 00 unbrauchbar. Das mag sein, aber die weiter unten bei „Natriumaluminat" angeführte Methode Lunges mit Anwendung von Phenolphtalein und Methylorange gestattet, bei richtiger Ausführung nach Vorschrift, Na_2O und Al_2O_3 viel einfacher als oben in einer Operation zu bestimmen. G. L.

Filterpresse-Kuchen. Man bestimmt darin (in 25 g) das lösliche Natron wie oben (im Rückstande) durch Destillieren mit Salmiak und Auffangen des NH_3 in titrierter Salzsäure.

Von ***Tonerdepräparaten*** sind folgende von technischer Bedeutung. In erster Linie: schwefelsaure Tonerde, die Alaune von Kali, Natron, Ammoniak, die Tonerde als Hydrat oder wasserfrei, das Natriumaluminat. Von geringerer Bedeutung als Handelsware sind die zahlreichen anderen Salze des Aluminiums, welche meist als Beizen in der Färberei und dem Zeugdruck verwendet und großenteils von den Verbrauchern selbst hergestellt werden, wie essigsaure Tonerde, Rhodanaluminium, Aluminiumchlorür (wasserfrei und in Lösung), das Hypochlorit, Sulfit, Thiosulfat, Chlorat u. s. w.

I. Schwefelsaure Tonerde[1]).

A. ***Qualitative Untersuchung.*** Bei dieser findet man zuweilen einen in Wasser unlöslichen Rückstand, meist in ganz unbedeutender Menge, der wesentlich Kieselsäure mit ganz geringen Mengen von Tonerde und Kalk enthält.

Im löslichen Teile fahndet man zunächst auf Eisen und zwar am besten durch Erwärmen mit ein wenig reiner Salpetersäure, Zusatz von Rhodankaliumlösung und Ausschütteln mit Äther, unter gleichzeitiger Vornahme eines Parallelversuches mit destilliertem Wasser. Von einer Eisenlösung, die in 1 ccm 0,00001 g Fe enthält, genügt 0,1 ccm, um den Äther deutlich rosa zu färben; mithin ist auf diesem Wege $^1/_{1000}$ mg Eisen leicht nachweisbar.

Auch Galläpfeltinktur kann man anwenden, womit bei kleinen Spuren von Eisen eine blauviolette Färbung, bei größeren Mengen eine schwarzblaue Tintenbildung eintritt.

Kupfer weist man durch die bekannten Reaktionen nach: Zusatz von Ammoniak im Überschuß und blaue Färbung des Filtrats; empfindlicher durch den braunroten Niederschlag mit Ferrocyankalium oder durch die Rotfärbung eines blanken Eisenstückes. (Kéler und Lunge konnten in keiner der von ihnen untersuchten Sorten Kupfer auffinden.)

Blei. Man versetzt die Alaunlösung mit überschüssigem Ammoniak, filtriert vom etwa ausgeschiedenen Eisenoxydhydrat ab, versetzt die Flüssigkeit, falls sie blau ist, mit reinem Cyankalium, bis sie farblos wird, und leitet Schwefelwasserstoff ein.

---

[1]) Wo nichts anderes bemerkt ist oder nicht nur allgemein bekannte Tatsachen angeführt werden, ist hier wesentlich auf die Arbeit von v. Kéler und Lunge, Zsch. f. angew. Ch. 1894, S. 670, Rücksicht genommen.

Zink findet sich nicht selten, namentlich in französischen Fabrikaten. Zu seiner Nachweisung scheidet man mit verdünnter Schwefelsäure zunächst etwa vorhandenes Blei ab, versetzt das Filtrat mit Natronlauge bis zur Wiederauflösung des Niederschlages, filtriert von etwa abgeschiedenem Eisenoxydhydrat ab und leitet in das Filtrat Schwefelwasserstoff.

Chrom konnten Kéler und Lunge in keiner der von ihnen untersuchten Handelssorten auffinden; es findet sich aber doch in manchen Sorten von schwefelsaurer Tonerde, besonders solchen aus irländischem Bauxit. Zu seinem Nachweis genügt es nach Marchal und Wiernik (Zsch. angew. Ch. 1891, 512), die zu untersuchende Lösung mit einer geringen Menge von frisch gefälltem Mangansuperoxyd (welches für diesen Zweck am besten durch Wechselzersetzung von Mangansulfat mit Kaliumpermanganat in molekularem Verhältnis dargestellt werden kann) zu erwärmen, worauf, wenn Chrom auch nur in äußerst geringen Mengen vorhanden ist, die filtrierte Lösung deutlich gelb erscheint und durch Wasserstoffsuperoxyd vorübergehend blau wird.

Arsen findet sich spurenweise in den meisten Handelssorten; über seinen Nachweis vgl. S. 367 ff.

Vanadin, Wolfram, Titan kommen nur selten vor.

Auf freie Schwefelsäure prüft man durch Ausziehen der scharf getrockneten Substanz mit absolutem Alkohol und Reaktion der Lösung mit Lackmuspapier; noch bequemer durch Blauholztinktur (1 Teil Blauholzextrakt, 3 Teile destilliertes Wasser, 1 Teil Alkohol), deren violette Färbung dadurch in Bräunlich-Gelb übergeht. Beide Prüfungen geben bei kleinen Mengen kein ganz sicheres Resultat und muß auf die S. 627 beschriebenen quantitativen Methoden verwiesen werden.

Kalk oder Magnesia, die übrigens sehr wenig wesentlich wären, fanden Kéler und Lunge im löslichen Teile nie auf, dagegen stets Natron, aber kein Kali.

B. ***Quantitative Analyse.*** Diese erstreckt sich meist nur auf die Ermittelung des Gehaltes an Tonerde; daneben öfters auf die Bestimmung der freien Säure und des Eisens. Wenn ausnahmsweise Schwefelsäure, Alkalien, unlöslicher Rückstand, Zink u. s. w. bestimmt werden sollen, so geschieht dies nach bekannten Methoden.

1. Bestimmung der Tonerde. Meist geschieht diese durch Fällen mit Ammoniak in Gegenwart von Chlorammonium. Über die zweckmäßigste Art dieser Fällung bestehen Meinungsverschiedenheiten. Es ist bekannt, daß Ammoniak ein wenig frisch gefällte Tonerde auflösen kann, was aber bei Gegenwart von Ammoniaksalzen weniger eintritt. Nach Fresenius (Quant. Anal., 6. Aufl. I, 243) soll man die mit Chlorammonium und geringem Ammoniaküberschusse versetzte Lö-

sung anhaltend erhitzen, bis alles freie Ammoniak entwichen ist. L. Blum dagegen (Zsch. anal. Ch. 1888, 19) fand, daß man bei Anwendung eines geringen Überschusses an Ammoniak nur kurz aufkochen und dann filtrieren müsse. Ich habe (Zsch. angew. Ch. 1889, 635) bei Vergleichung dieser Methoden diejenige von Blum als entschieden besser gefunden, weil dabei nicht, wie bei anderen, durch Übertreibung des Kochens Salmiak zersetzt und dadurch Tonerde oder Eisen in Lösung gebracht wird, weil ferner das Fällen und Auswaschen weniger zeitraubend sind und die Notwendigkeit fortfällt, den von vornherein von Schwefelsäure freien Niederschlag längere Zeit vor dem Gebläse zu glühen und wiederholt zu wägen.

Bei Nachprüfung beider Methoden durch Kéler und Lunge (a. a. O.) unter sonst völlig gleichen Umständen, unter Anwendung einer und derselben Tonerdelösung wurden nach dem Verfahren von Fresenius 14,23—14,23—14,26, im Mittel 14,24 Proz.; nach dem von Blum aber 14,65—14,68—14,61, im Mittel 14,64 Proz. Al_2O_3 gefunden. Dies zeigt, daß in der Tat das längere Kochen durch die aus dem Salmiak freiwerdende Säure etwas Tonerde in Lösung bringt und deshalb die Ergebnisse nach dieser Methode zu niedrig ausfallen, während bei der anderen Methode die Löslichkeit der Tonerde in Ammoniak bei geringem Überschusse des letzteren vernachlässigt werden kann. Mithin ist Blums Art der Tonerdefällung entschieden zu empfehlen.

Natürlich fallen hierbei mit der Tonerde auch Eisenoxyd, Kieselsäure, Phosphorsäure etc. aus, deren Menge in käuflicher schwefelsaurer Tonerde quantitativ selten ins Gewicht fallen wird. Bei Gegenwart von Zink können nach Debray (Chem. Ind. 1882, 153) erhebliche Mengen desselben in den Niederschlag eingehen. Man wird dann den Niederschlag auflösen und Tonerde und Zink nach bekannten Methoden voneinander trennen müssen, z. B. durch Ausfällen des Zinks mit Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung (s. u.).

Es mögen hier noch die von Kretzschmar (Chem.-Ztg. 1890, 1223) empfohlenen Methoden angeführt sein.

a) Gewichtsanalyse. Man löst 10 g des zu prüfenden Alauns oder Tonerdesulfats in Wasser, füllt zu 500 ccm auf, versetzt 50 ccm dieser Lösung (= 1 g Substanz) mit phosphorsaurem Natron im Überschusse und etwas essigsaurem Natron und löst den Niederschlag in verdünnter Salzsäure. Man erhitzt zum Sieden, setzt eine konzentrierte Lösung von Natriumthiosulfat in großem Überschusse hinzu und kocht, bis der Niederschlag nach dem Herunternehmen vom Drahtnetz sich sofort klar absetzt; ein längeres Kochen ist zu vermeiden. Man filtriert, wäscht heiß aus, trocknet, glüht, zuletzt bei gutem Luftzutritt. Das

Gewicht des Aluminiumphosphats, mit 0,4185 multipliziert, ergibt die Tonerde. Der Zusatz des Natriumthiosulfats hat nicht den Zweck, etwa vorhandenes Eisenoxyd zu reduzieren, sondern den, einen Niederschlag zu erhalten, der sich gut filtrieren und auswaschen läßt. Diese Bestimmung ist sehr genau.

b) Maßanalytische Bestimmung (viel schneller auszuführen). Wird eine Tonerdelösung in eine essigsaure verwandelt und die Tonerde durch überschüssigen Zusatz von Natriumphosphat gefällt, so kann man die überschüssige Phosphorsäure, die nicht an Tonerde gebunden ist, unbekümmert um den Niederschlag durch Titrieren mit Uran bestimmen und dann aus der Differenz der angewandten und der noch in Lösung befindlichen Phosphorsäure die Tonerde berechnen. Diese Methode ist in ihrer ursprünglichen Gestalt nicht empfehlenswert. Die das Ende bezeichnende Reaktion mit Ferrocyankalium tritt gewöhnlich etwas früher ein, als sämtliche Phosphorsäure gefällt ist, die Resultate werden daher unsicher. Die Bestimmung erfordert eine größere Anzahl Urantitrierungen, wodurch die Arbeitsersparnis fast illusorisch wird; der Tonerdeniederschlag ist in Ammonsalzen nicht unmerklich löslich.

Man erhält jedoch nach Kretzschmar sehr zufriedenstellende Resultate durch Einhaltung folgender Bedingungen: Vermeidung jeder Ammonverbindung in der zu titrierenden Flüssigkeit, Zusatz des Natriumphosphats sofort im Überschuß und in der Kälte, genaue Titerstellung nach einem analysierten Tonerdesalz. Die sehr bequeme Stellung des Titers der Uranlösung nach einem Calciumphosphat (eisenfreiem Superphosphat) ist in diesem Falle ganz zu verwerfen.

Die Darstellung der Uranlösung geschieht in gewöhnlicher Weise durch Auflösen von Uranacetat (nicht Nitrat), 175 g pro 5 l. Man stellt den Titer nach Natriumammonphosphat, von dessen absoluter Reinheit man sich vorher durch quantitative Analyse überzeugt hat (14,718 g Phosphorsalz zu 1 l), und verdünnt die Uranlösung so, daß 1 ccm ungefähr 0,004 g P_2O_5 entspricht.

10 g eines eisenfreien reinen Kalialauns werden in Wasser gelöst, die Lösung durch Natriumacetat und etwas Essigsäure in eine essigsaure verwandelt und zu 500 ccm aufgefüllt. 50 ccm der Lösung werden mit 10 ccm der üblichen Natriumacetatlösung und mit Natronphosphatlösung (Na_2HPO_4), deren Gehalt durch die titrierte Uranlösung vorher festgestellt wurde, im Überschusse versetzt, die Lösung zum Sieden erhitzt und mit Uran titriert. (Man titriert die überschüssige Phosphorsäure so oft, daß man zuletzt nur noch wenige Zehntel ccm zur Erreichung des Endpunktes zuzusetzen hat.) Die Anzahl der verbrauchten ccm wird vorläufig notiert. Da selbst die kleinsten und best ausgebildeten Krystalle des Alauns Wasser eingeschlossen enthalten, so muß man

eine gewichtsanalytische Tonerdebestimmung in dem zur Kontrolle der Normallösung verwendeten Alaun nach S. 622 ausführen.

Berechnet man nun einerseits den Tonerdegehalt nach der Gewichtsanalyse und den nach dem Vorhergehenden durch Maßanalyse gefundenen, so dürfen die Resultate nicht über 0,15 Proz. differieren. Man erreicht dies immer, wenn man bei der Titerstellung des Urans mit Natriumammonphosphat dieselben Volumverhältnisse (60—70 ccm Flüssigkeit) einhält, wie bei der Titrierung des Alauns. Als maßgebende Zahl für den Titer des Urans nimmt man nun die durch die gewichtsanalytische Tonerdebestimmung gefundene Tonerdemenge an und korrigiert dementsprechend den Urantiter.

Um bei der Anwendung der Methode die lästigen wiederholten Titrierungen zu vermeiden, titriert man vorläufig das zu untersuchende technische Tonerdesalz unter Zusatz von sehr wenig Methylorange bis zum Verschwinden des Rosa, sobald ein solches überhaupt eintritt, mit Kalilauge, setzt dann Phenolphtalein hinzu und titriert bis zum Eintritt der roten Färbung. Rechnet man den Kalititer ein für allemal auf Tonerde um, so erfährt man den ungefähren Gehalt an Tonerde, indem man die für die Titrierung mit Methylorange (Säurebestimmung) verbrauchte Anzahl von ccm von der gesamten gebrauchten Kalimenge abzieht. Man weiß daher bis auf ca. 2 ccm genau, wieviel man ccm Uran bei der Phosphorsäuretitrierung zuzusetzen hat, und braucht somit bei einiger Übung nur eine Titrierung auszuführen.

Die Lösung des Ammonalauns wird durch Erhitzen mit wenigen Stückchen Natronhydrat vom Ammon bis auf einen geringen unschädlichen Rest befreit. — Nehmen wir als Beispiel eine sehr unreine, also eisenhaltige schwefelsaure Tonerde. 5 g derselben werden zu 0,5 l gelöst, in 50 ccm die Säure mit Kalilauge und Methylorange und durch weiteres Titrieren unter Anwendung von Phenolphtalein die ungefähre Tonerdemenge ermittelt. Andere 50 ccm werden mit einigen Tropfen Bromsalzsäure gekocht. Man verwandelt nach dem Erkalten die Lösung in eine essigsaure, setzt Natriumphosphatlösung zu und bestimmt, da man nach oben den ungefähren Tonerdegehalt kennt, die Tonerde durch eine einzige Titrierung. Der Eisengehalt wird durch Behandlung weiterer 50 ccm mit Zink und verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat ermittelt und, wenn eine Bestimmung des Eisenoxyduls geboten erscheint, dasselbe in 50 ccm der ursprünglichen Lösung mit Kaliumpermanganat titriert. (Dies wird meist zu ungenau sein; s. unten.) Durch Abziehen des Eisenoxyds von der durch die Urantitrierung gefundenen Tonerde erhält man den wirklichen Gehalt an Tonerde. Lösungen von Tonerdesulfit verwandelt man vorteilhaft durch etwas Brom unter den bekannten Vorsichtsmaßregeln in Sulfatlösungen. (So weit Kretzschmar.)

Meist wird in der schwefelsauren Tonerde des Handels ein Gehalt von 14,5 Proz. Al_2O_3 garantiert. Kéler und Lunge fanden in 13 Handelssorten meist einen wenig um 15 Proz. schwankenden Gehalt. Nur eine Sorte zeigte 13,81 Proz., eine andere 16 Proz., eine dritte 17,48 Proz.

Gyzander (Chem. News 1901, **84**, 296; 306) gibt an, daß man die Schwefelsäure in Aluminiumsulfat durch Titrieren mit Natronlauge genau bestimmen könne, wenn man diese rein, tonerdefrei (aus Natrium bereitet), kohlensäurefrei und nicht über $^1/_3$ normal anwende; bei stärkerer Lauge entstehen basische Salze. Er verwendet eine „Normal"-Lauge, die im l 11,65 g NaOH enthält und die bei Anwendung von $^1/_2$ g Aluminiumsulfat pro ccm 1 Proz. Al_2O_3 anzeigt, oder eine entsprechend schwächere, die Prozente von $Al_2(SO_4)_3$ anzeigt; ferner diesen entsprechende „Normal"-Schwefelsäuren. Zur Titration löst er 10 g der Substanz in heißem Wasser, filtriert und wäscht, verdünnt das Filtrat auf 1 l und entnimmt je 50 ccm = 0,5 g. Hierzu setzt er Methylorange, Phenolphtalein und 2 ccm „Normal"-Schwefelsäure und läßt dann die „Normal"-Lauge langsam, tropfenweise, unter fortwährendem Umrühren einlaufen, bis die rote Farbe des Methylorange in Orange übergegangen ist (nicht in Gelb!). War das Sulfat neutral, so braucht man genau 2 ccm Lauge; bei basischem Alaun weniger, bei saurem mehr. Nun füllt man die Bürette wieder bis 0 auf und läßt man mehr Lauge einlaufen, etwas schneller als vorher, bis eben bleibende Rötung eintritt. Die jetzt verbrauchten ccm ergeben direkt Prozente von Al_2O_3 oder mit 3,33 multipliziert Prozente von $Al_2(SO_4)_3$. Am schärfsten findet man den Endpunkt bei 30°. Zuletzt entsteht ein rosafarbiger Phenolphtalein-Tonerde-Lack, der die Erkennung des Endpunktes erschwert, der aber durch etwas mehr Methylorange unschädlich gemacht wird. Wenn der Alaun basisch ist, sollte man zuerst mit Schwefelsäure neutralisieren, um genaue Resultate zu erhalten. Die Bestimmung der freien Säure mit Methylorange ist auf diesem Wege bis auf 0,2 Proz. genau. — Zinkhaltige Alaune kann man auf diesem Wege nicht titrieren. Man muß hier erst das Zink durch Schwefelwasserstoff niederschlagen, und muß auch das dann stets vorhandene Eisen besonders bestimmen. Dies muß auch bei der Analyse von Bauxit geschehen, weil das Eisenoxyd sich beim Titrieren wie Tonerde verhält und von dieser abgezogen werden muß. Man bestimme in einer Probe das Ferrosulfat durch Titration mit Chamäleon, in einer anderen das Ferro- und Ferrisulfat zusammen, indem man durch SO_2 reduziert und dann wieder mit Chamäleon titriert.

2. Bestimmung des Eisens. Bei der in den meisten Fällen äußerst geringen Menge des Eisens ist eine gewichtsanalytische Trennung desselben von der Tonerde von vornherein aussichtslos. Aber auch die

Titrierung mit Chamäleon versagt sehr häufig in diesem Falle. Selbst bei Anwendung von 50 g Tonerdesulfat und $^1/_{100}$ N.-Chamäleon weichen die Resultate weit voneinander ab.

Hier ist die kolorimetrische Methode mit Rhodankalium am Platze, welche zuerst von Herapath vorgeschlagen, dann namentlich von Tatlock verbessert wurde. Weitere Verbesserungen erfuhr diese Methode durch Kéler und Lunge (Zsch. angew. Ch. 1894, 670, wo auch die Literatur näher angegeben ist) und ihre endgültige Form wurde von mir ebenda 1896, S. 3 beschrieben. Diese Methode ist schon bei „Schwefelsäure" S. 385 ff. beschrieben und braucht hier nur erwähnt zu werden, daß man als Probelösung (dort mit e bezeichnet) 1—2 g Tonerdesulfat in wenig Wasser auflöst, genau 1 ccm möglichst eisenfreier Salpetersäure zusetzt, einige Minuten erwärmt (um alles Eisen in Ferrisalz überzuführen), abkühlt und auf 50 ccm verdünnt. Diese Lösung kommt dann in den einen der Kolorimeterzylinder, während der andere die titrierte Eisenalaunlösung bekommt.

Will man beide Oxydationsstufen des Eisens nebeneinander bestimmen, so bestimmt man in einer Probe den Gesamteisengehalt, wie beschrieben, eine andere Probe löst man in ausgekochtem, destilliertem Wasser im Kohlensäurestrom ohne Zusatz von Salpetersäure und bestimmt darin das in der Ware gleich als Ferrisalz enthaltene Eisen.

Kéler und Lunge fanden in 13 Handelssorten schwefelsaurer Tonerde

	Gesamteisen	Fe als Oxyd	Fe als Oxydul
Minimum	0,00050	0,00027	0,00023 Proz.
Maximum	0,00524	0,00406	0,00118 -

Sie stellten (mit Beihilfe von Fischli) durch praktische Versuche im großen Maßstabe fest, daß die Schönheit und Reinheit der beim Türkischrotfärben erhaltenen Nuancen mit dem Steigen des Eisengehalts sehr entschieden abnimmt. Ein Tonerdesulfat, welches in der Türkischrotfärberei Anwendung findet, soll nicht mehr als 0,001 Proz. Gesamteisen enthalten. Ein eisenfreieres Produkt herzustellen, hat keinen Zweck, da bis zu dem genannten Eisengehalte der Einfluß auf die Färbung ganz gering ist. Dagegen ist, wenn diese zulässige Grenze überschritten ist, schon ein ganz minimaler Mehrgehalt au Eisensalzen von entschieden schädlichem Einfluß. Es kommt hierbei nicht allein auf den Gesamteisengehalt an, sondern auch auf die Oxydationsstufe, in der die Eisenverbindungen vertreten sind. Eisenoxydulsalze schaden weniger als Oxydsalze. Ein Zinkgehalt, den übrigens die Handelstonerden nur selten aufweisen, übt einen schädlichen Einfluß auf die Färbung aus. Bei der Wahl einer schwefelsauren Tonerde wird man daher am besten immer die eisenärmste, zinkfreie nehmen.

Versuche mit Baumwollen-Druckware zeigten dagegen, daß das Rot und Rosa bei allen verwendeten Sorten (also mit bis 0,00524 Proz. Gesamteisen) gleich ausfiel; selbst bei künstlich hergestellter Ware mit 1 Proz. Eisen, was ja in der Praxis nie vorkommt, konnten keine Unterschiede wahrgenommen werden — jedenfalls weil beim Zeugdruck zu geringe Mengen der Beize auf die Faser kommen. Ebenso zeigten die 13 Handelssorten bei dem gegen Eisen sehr empfindlichen Kreuzbeergelb keinen Unterschied, so daß also auch hier ein Gehalt des Tonerdesulfats, bis 0,005 Proz., noch nicht schädlich wirkt.

Was die Papierfabrikation betrifft, so schadet nach der Papierzeitung 1891, S. 2327 ein Eisengehalt von 0,15 Proz. beim Leimen von gutem Schreibpapier noch nichts; ist alles Eisen als Oxydul vorhanden (was selten zutreffen wird), so ist selbst bei 0,3 Proz. dem Papier noch nichts anzumerken. Eine Ware mit 0,3—0,5 Proz. Eisen kann nur für geringere Papiersorten Verwendung finden.

3. Bestimmung der freien Säure. Diese ist zwar für Färberei mit Zeugdruck, wo man doch immer mit Soda oder Acetaten abdampft, sowie auch bei der Leimung des Papiers ganz unschädlich, ihre Bestimmung wird aber doch häufig für sehr wesentlich gehalten, was ja auch für manche Zwecke zutreffen mag.

Dieser Gegenstand ist von Beilstein und Grosset (Zsch. anal. Ch. 1890, 73) erschöpfend besprochen worden, dann neuerdings von Kéler und Lunge (a. a. O.), die in ihren 13 Handelssorten zwischen 0,53 und 1,05 Proz. freier H_2SO_4 fanden. Die letzteren fanden in voller Übereinstimmung mit Beilstein und Grosset fast alle vorgeschlagenen Methoden durchaus ungenau und blieben bei der von diesen Forschern selbst aufgestellten Methode als der einzig brauchbaren stehen, nachdem sie dieselbe mit einem von ihnen durch genaue quantitative Analyse aller Bestandteile vollkommen sicher untersuchten Tonerdesulfat erprobt hatten, das nach dieser (für praktische Zwecke natürlich viel zu umständlichen) Art untersucht, 0,92 Proz. freier H_2SO_4 enthielt.

Die erwähnte Methode beruht darauf, daß durch Zusatz von neutralem, schwefelsaurem Ammon zum Tonerdesulfat das letztere fast ganz als Ammoniakalaun niedergeschlagen wird. Die gesamte freie Schwefelsäure bleibt in Lösung. Durch Alkohol wird der Rest des Alauns und das überschüssige schwefelsaure Ammon gefällt, so daß in der alkoholischen Lösung neben der freien Schwefelsäure nur ein wenig Ammonsulfat enthalten ist.

Nach Beilstein und Grosset wird 1 g, bei säurearmen Präparaten 2 g, in 5 ccm Wasser gelöst, zu der Lösung 5 ccm einer kalt gesättigten Ammonsulfatlösung hinzugefügt, $^1/_4$ Stunde unter häufigem Umrühren stehen gelassen und dann mit 50 ccm 95 proz. Alkohol gefällt.

Man filtriert, wäscht mit 50 ccm des 95 proz. Alkohols nach, verdunstet das Filtrat im Wasserbade und titriert den mit Wasser aufgenommenen Eindampfrückstand mit $^1/_{10}$ N.-Alkali und Phenolphtalein.

Es wurde von Kéler und Lunge genau nach dieser Vorschrift gearbeitet; nur wurden, da das zu untersuchende Tonerdesulfat nur 0,92 Proz. freie Schwefelsäure enthielt, zur leichteren Vermeidung von Analysenfehlern statt 2 g je 5 g genommen.

Die Resultate waren folgende: 0,97—0,98—1,02—1,00—1,02, demnach alle ein wenig, im Mittel etwa 0,1, zu hoch. Für praktische Zwecke ist dies aber doch wohl hinreichend genau, und da die Methode auch leicht und gleichmäßig durchzuführen ist, so bleibt sie für technische Zwecke die am meisten zu empfehlende, obwohl eine rascher ausführbare Methode immerhin erwünscht wäre.

Leider führt eben die direkte Titrierung mit Lackmus, Methylorange, Tropäolin 00 oder anderen Indikatoren ebensowenig zu irgend brauchbaren Resultaten, wie diejenigen des alkoholischen Auszuges u. s. w., deren Beschreibung deshalb unterlassen werden soll.

A. H. White (Journ. Amer. Chem. Soc. 1902, 457) hat diesen Gegenstand näher untersucht und ist zu folgenden Schlüssen gekommen. Wenn man eine Lösung von Alaun, zu der man neutrales Kalium-Natriumtartrat (Seignette-Salz) gesetzt hat, mit Barytlösung und Phenolphtalein titriert, so zeigt der verbrauchte Baryt die mit dem Aluminiumoxyd verbundene und die freie Schwefelsäure an, nicht aber die mit K oder Na verbundene. Wenn man eine andere Probe Alaunlösung zur Trocknis eindampft, in neutralem Natriumcitrat auflöst und mit Baryt titriert, so wird um so viel weniger Baryt verbraucht, als $^1/_3$ der Tonerde entspricht. Man kann also aus diesen beiden Titrationen Tonerde und Schwefelsäure berechnen, gleichviel ob der Alaun basisch oder sauer ist, und wenn er sauer ist, ergibt sich daraus die freie Säure. Käufliche schwefelsaure Tonerde kann im festen Zustande freie Säure enthalten, die in der Lösung verschwindet, indem sie sich mit basischem Salze verbindet. Man kann diese freie Säure bestimmen, indem man das Sulfat direkt in Natriumcitrat auflöst und sofort mit Baryt titriert. Man erhält dann Resultate in guter Übereinstimmung mit der Methode von Beilstein und Grosset, aber ein solcher Alaun kann möglicherweise nicht mehr Säure enthalten, als zur Bildung eines normalen $Al_2(SO_4)_3$ erforderlich ist.

4. Anderweitige Bestandteile. Von den von Kéler und Lunge untersuchten 13 Handelssorten enthielt nur eine einzige (französische) Ware etwas Zink, und zwar 0,00156 Proz. Von Natron fanden sie 0,17—0,205 Proz., von unlöslichem Rückstand 0,13—0,43 Proz., welche beide wohl als unwesentlich hingestellt werden können. Übrigens

waren dieselben Sorten, die mehr Eisen enthielten, auch reicher an unlöslichem Rückstand, was wohl mit der weniger sorgfältigen Fabrikation zusammenhängt.

Das Zink zeigt bei der Türkischrotfärberei einen entschieden schädlichen Einfluß und muß schon aus diesem Grunde, wenn vorhanden, auch quantitativ bestimmt werden, was am einfachsten dadurch geschieht, daß man die Lösung des Aluminiumsulfats mit genügend essigsaurem Baryt versetzt, um alle Schwefelsäure auszufällen, und dann im Filtrat das Zink als Schwefelzink bestimmt.

II. Kali-, Natron- und Ammoniak-Alaun.

Die Prüfungen wurden hier genau wie bei schwefelsaurer Tonerde vorgenommen; nur kommt dazu noch diejenige auf Ammoniak und Alkalien, die nach allgemein bekannten Methoden anzustellen sind.

In den meisten Fällen begnügt sich der Käufer mit dem äußeren Ansehen der Alaune, was ihm freilich einen nicht zu großen Eisengehalt derselben nicht verraten wird. Den letzteren kann man erforderlichenfalls nach S. 625 ff. bestimmen.

III. Natriumaluminat.

Dieses Präparat findet Anwendung in der Färberei und im Zeugdruck, zur Darstellung von Farblacken, zuweilen zum Leimen des Papiers; ferner bei der Fabrikation von Milchglas, zur Härtung von Bausteinen, in der Seifenfabrikation. Seine Analyse beschränkt sich meist auf die Bestimmung des Natrons in der Tonerde, eventuell auf Verunreinigung durch Unlösliches, Kieselsäure und Eisen.

a) Die Bestimmung von Natron (Na_2O) und Tonerde. Diese erfolgt am einfachsten titrimetrisch nach der von mir angegebenen Methode (Zsch. angew. Ch. 1890, 227 und 1890, 293), die auf folgenden Beobachtungen beruht:

Wenn eine heiße Lösung von Natriumaluminat oder von tonerdehaltiger kaustischer Soda (wie sie beispielsweise im Bodensatz — „bottoms“ — der Schmelzkessel vorkommt, vgl. S. 449) unter Zusatz von Lackmus, oder besser von Phenolphtalein mit Säure titriert wird, so tritt die Endreaktion ein, sobald alles Alkali mit Säure gesättigt ist und die Tonerde anfängt, auszufallen. Wird aber Methylorange (oder weniger gut Cochenille) als Indikator benutzt, so tritt die Endreaktion erst ein, nachdem die ursprünglich niederfallende Tonerde wieder in Lösung gegangen ist und sich die der Formel $Al_2(SO_4)_3 = Al_2O_3 . 3\,SO_3$ ent-

sprechende Verbindung gebildet hat[1]). Die Umsetzung des in der Flüssigkeit suspendierten oder kolloidal gelösten Tonerdehydrates findet in der Kälte nur äußerst langsam und unsicher, dagegen bei Blutwärme genügend rasch und sicher statt.

Man löst 20 g Natriumaluminat zu 100 ccm auf und titriert 10 ccm (= 0,200 g Substanz) ganz heiß (wobei der Einfluß etwa vorhandener sehr geringer Mengen Kohlensäure verschwindend klein wird) nach Zusatz von Phenolphtalein mit $^1/_5$ N.-Salzsäure bis zum Verschwinden der roten Färbung. Nachdem man die verbrauchten ccm Säure abgelesen, setzt man zu derselben Flüssigkeit einen Tropfen Methylorange (ja nicht zu viel!) und titriert mit derselben Salzsäure weiter, wobei meist die Temperatur von selbst durch den Zufluß der kalten Säure auf 30° bis 37° sinken wird; nötigenfalls kühlt man auch etwas ab oder läßt im umgekehrten Falle das Glas an einem warmen Orte stehen. Man titriert weiter bis zur bleibenden Rötung des Methylorange, woraus man durch Differenz die Tonerde findet. Der (überhaupt stets äußerst geringe) Gehalt an Kieselsäure stört hierbei nicht, da die Indikatoren nicht darauf einwirken.

Beispiel. 10 ccm unserer Tonerde-Natronlösung (also entsprechend 0,200 g Substanz) haben bis zur Entfärbung des Phenolphtaleins 8,5 ccm und bis zur bleibenden Rötung des Methylorange insgesamt 23,85 ccm $^1/_5$ N.-Salzsäure gebraucht. Es entfallen also 23,85—8,50 = 15,35 ccm auf die Tonerde. 1 ccm der $^1/_5$ N.-Salzsäure ist gleich 0,00621 g Na_2O und 0,003407 g Al_2O_3. Da die genannten ccm Säure für 0,200 g Substanz verbraucht wurden, so hat man die eben erwähnten Faktoren mit 500 zu multiplizieren, um die direkten Berechnungsfaktoren für Prozente Na_2O und Al_2O_3 zu erhalten. Es sind dies also die Zahlen: 3,105 für die Proz. Na_2O und 1,703 für die Proz. Al_2O_3. In unserem Beispiele waren demnach vorhanden: $8{,}5 \times 3{,}105 = 26{,}35$ Proz. Na_2O und 15,35 mal 1,703 = 26,09 Proz. Al_2O_3.

b) Den unlöslichen Rückstand bestimmt man in etwa 10 oder 20 g Substanz genau wie das Unlösliche der Soda (S. 466). Um ein Reißen der Filter durch die kaustische Flüssigkeit zu vermeiden, benutzt man zweckmäßig das gehärtete Filtrierpapier von Schleicher und Schüll in Düren, oder andere gute Sorten.

c) Die Kieselsäure wird durch Eindampfen mit Salzsäure und Auswaschen in bekannter Weise bestimmt. Nach Bayer (Zsch. angew.

---

[1]) Cross und Bevan (Journ. Soc. Ind. 1889, 253 etc.) behaupten, daß in diesem Falle die Endreaktion vielmehr bei vollzogener Bildung der Verbindung $2\,Al_2O_3 . 5\,SO_3$ eintrete, was ich (Zsch. angew. Ch. 1890, 299) mit voller Bestimmtheit als irrig dargelegt habe.

Ch. 1891, 512) kann eine Natriumaluminatlösung überhaupt nur wenige Zehntelprozente Kieselsäure gelöst enthalten, wie umgekehrt auch eine Wasserglaslösung nicht imstande ist, mehr als Spuren von Tonerde aufzunehmen.

d) Auf Spuren von Eisen prüft man nach S. 625 ff.

IV. Tonerde.

Diese kommt in den Handel als Hydrat mit 64—65 Proz. Al_2O_3 und wasserfrei mit fast 99 Proz. Al_2O_3, die letztere wesentlich zur Aluminiumfabrikation.

Die gewöhnlichen Verunreinigungen bestehen in kleinen Mengen von Kieselsäure und von Natron, die bei der elektrolytischen Darstellung des Aluminiums schädlich sind. Auch Spuren von Eisen können durch die Fabrikation hineinkommen.

Man bestimmt in der mit Salzsäure aufgeschlossenen Substanz die Tonerde quantitativ nach S. 621 ff., die Kieselsäure nach S. 617. Das Natron bestimmt man im Filtrat von der Ausfällung der Tonerde durch Ammoniak, indem man es vorsichtig eindampft, nach dem Trocknen gelinde erhitzt, um den Salmiak auszutreiben, aber noch kein Na Cl zu verflüchtigen, und dieses letztere wägt; Eisen nach S. 625 ff.

Im Tonerdehydrat, das nach P. Kienlen meist = 60 Proz. Al_2O_3 garantiert wird, bestimmt er die Kieselsäure wie gewöhnlich, unter Kontrolle durch Abrauchen mit Flußsäure (S. 618). Das gebundene Natron, das nie fehlt, bestimmt er wie folgt: Man erhitzt 5,305 g des Präparates bis zu mäßiger Rotglut, digeriert mit Wasser, setzt Überschuß von Normalschwefelsäure zu, kocht und titriert mit Normalnatron zurück. Von dem so gefundenen Totalnatron zieht man das als „lösliches Natron“ vorhandene ab. Dieses ermittelt man durch Kochen von 5,305 g des Präparates mit 100 ccm Wasser und Titration mit N.-Schwefelsäure und Phenolphtalein. Jedes ccm Normalsäure = 1 Proz. Na_2CO_3. Man kann auch das Gesamtnatron nach S. 619 durch Kochen mit Salmiak bestimmen. Ferner bestimmt man den Gewichtsverlust ($H_2O + CO_2$) durch 15 Minuten langes Glühen vor dem Gebläse und die Tonerde durch Differenz oder durch Fällen mit NH_3.

Gutes Tonerdehydrat enthält im Mittel 63 Proz. Al_2O_3, 0,90 Proz. SiO_2, 0,003 Proz. Fe, 0,90 Proz. Na_2CO_3, 0,80 Proz. Na_2O (gebundenes); 34,40 Proz. Glühverlust. Das nach Bayers Verfahren (spontane Zersetzung der Aluminatlaugen) gewonnene Präparat enthält nur 0,15 Proz. SiO_2.

In der kalzinierten (metallurgischen) Tonerde bestimmt Kienlen die Kieselsäure durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat, Auf-

lösen, Filtrieren, Schmelzen des Rückstandes mit Soda, Auflösen, Eindampfen mit Säure, Filtrieren der Kieselsäure, Wägen und Verflüchtigen mit Flußsäure.

Zur Bestimmung des Natrons (Na_2O) mischt er 1 g höchst fein gepulvertes Präparat mit 1 g Salmiak, darauf mit 8 g Calciumkarbonat und glüht im Platintiegel, erst langsam, dann 30 Minuten stark. Nach dem Erkalten verreibt man mit wenig Wasser, spült in einen Kolben und wäscht den Rückstand gut aus. Die Lösung versetzt man in der Kälte mit einer Lösung von Ammoniumkarbonat, rührt um, bis das $CaCO_3$ körnig geworden ist, filtriert und dampft das Filtrat in einer Platinschale ein, zuletzt im Wasserbade, um Spritzen zu vermeiden. Dann glüht man bis zur Verjagung des Ammoniaks, löst in Wasser, setzt einige Tropfen Ammoniumkarbonatlösung zu und filtriert, wenn ein Niederschlag entsteht. Nun dampft man wieder wie vorher ein, glüht und wägt wieder. Am besten macht man noch einen blinden Versuch mit den verwendeten Reagentien (Salmiak und Calciumkarbonat) und zieht darin gefundene $NaCl$ von dem obigen ab.

Endlich bestimmt man den Glühverlust; die Tonerde meist durch Differenz.

Gute metallurgische Tonerde enthält 98,40 Proz. Al_2O_3, 0,03 bis 0,25 Proz. SiO_2, 0,10 Proz. Fe_2O_3, 0,10—0,15 Proz. Na_2O, 0,20 bis 0,80 Proz. H_2O.

V. Aluminiumsalze für Färberei etc. (Acetat, Rhodanür etc.).

Diese (S. 620 aufgezählt) kann man stets einerseits auf ihren Tonerdegehalt, also nach S. 621, andererseits auf den sauren Bestandteil prüfen, das letztere nach den an anderen Stellen dieses Werkes beschriebenen oder allgemein bekannten Methoden, also z. B. Rhodan durch Fällung als Kupferrhodanür (S. 571), unterchlorige Säure nach S. 517 ff., Chlorsäure nach S. 518, Thioschwefelsäure durch Jodtitrierung S. 136 u. s.w.

Meist unterbleiben diese Prüfungen, da der Fabrikant, auch wenn er das Präparat nicht selbst hergestellt hat, doch aus der Analyse wenig Aufschluß über die praktische Brauchbarkeit desselben bekommt und deshalb nur eine praktische Färbe- oder Druckprobe im Vergleich mit einem „Typ“ anstellt.

Glas.

Von

E. Adam,

Professor an der Kunstgewerbeschule des k. k. öst. Museums für Kunst und Industrie in Wien.

Unter Glas im weiteren Sinne des Wortes versteht man ein durch Schmelzen hergestelltes amorphes, durchsichtiges oder opakes Gemenge von Silikaten, welches in bestimmten Fällen auch noch Borate, Phosphate, Fluoride, Metalle, Metalloide und Sulfide gelöst enthalten kann. Von technischer Bedeutung zur Erzeugung von Glaswaren sind nur jene Gläser, welche vermöge ihrer Eigenschaft, bei hoher Temperatur dünnflüssig und bei langsamer Abkühlung zunächst zäh und dickflüssig zu werden, ehe sie erstarren, eine Formgebung ermöglichen und die gleichzeitig eine entsprechende Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung der Atmosphäre, des Wassers und chemischer Agentien besitzen. Die Erfahrung hatte gelehrt, daß nur mehrfachen Silikaten, zum mindesten Doppelsilikaten, diese Eigenschaften zukommen und in die Zusammensetzung des Glases neben den Alkalien auch Oxyde der Erdalkalien oder Schwermetalle eintreten müssen; daher sind die technischen Gläser zumeist Alkalikalk- oder Alkalibleisilikate. Erst in neuester Zeit ist es Schott (Wiedemanns Annalen 1889, **38**, 453) in Jena gelungen, mit Hilfe von Borsäure völlig alkalifreie, gut formbare und widerstandsfähige Borosilikatgläser herzustellen, die sich infolge größerer Unempfindlichkeit gegen raschen Temperaturwechsel für manche Zwecke besser geeignet erwiesen haben als die Alkalikalk- oder Bleigläser.

I. Rohmaterialien und deren Prüfung.

Die zur Glaserzeugung dienenden Rohmaterialien lassen sich in mehrere Gruppen teilen:

1. Kieselsäure und Silikate.
2. Borsäure und borsaure Salze.
3. Alkalische Flußmittel.

4. Kalk.
5. Bleioxyd.
6. Anderweitige Metalloxyde und Zuschläge.
7. Entfärbungsmittel.
8. Färbemittel.

1. ***Die Kieselsäure*** wird in das Gemenge der Rohmaterialien, den „Glassatz", als Sand, Quarz, Feuerstein und in manchen Fällen in Form natürlicher Silikate eingeführt.

Sand ist unter allen kieselsäurehaltigen Rohmaterialien das meist benutzte. Er muß zur Erzielung eines vollkommen farblosen Glases möglichst eisenfrei sein; ein geringer Tonerde- oder Alkaligehalt wirkt eher nützlich wie schädlich, da Tonerde (Weber, Verhdl. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbefl. 1888, 152; Schott, Sprechsaal 1888, 125) die Neigung des Glases zum Entglasen („Rauhen") im Schmelzofen oder bei der Verarbeitung vor der Lampe hindert und eine Ersparnis beim Glassatze ermöglicht. Zur Erzeugung von grünem oder braunem Flaschenglas ist auch eisenschüssiger Sand tauglich. Die Korngröße ist insofern wichtig, weil feinkörniger Sand sich beim Schmelzen rascher auflöst als grober.

Die meisten Glasfabriken Österreichs und Deutschlands verwenden zur Herstellung feiner, farbloser Gläser den Sand von Hohenboka in der Lausitz, der aus etwa $^1/_2$ mm im Durchmesser haltenden Quarzkörnern besteht und gleich an der Fundstelle durch Schlämmen von den geringen Mengen von Glimmer und Ton, die er enthält, getrennt wird; der geschlämmte Sand enthält durchschnittlich 99,7 Proz. Kieselsäure und nur Spuren von Eisen.

Ein in Thüringen zur Erzeugung von Glasröhren für die Lampenarbeit benutzter Sand von Martinroda enthält nach Prof. Dr. Weber 3,8 Proz. Tonerde neben 2,7 Proz. Kali.

Die Prüfung eines Sandes kann, sofern es sich nur um eine rasche, annähernde Beurteilung seiner Verwendbarkeit in der Glasindustrie handelt, durch starkes Glühen desselben, z. B. in einem Glasofen, erfolgen. Enthält der Sand eine merkliche Menge Eisen, so erscheint er nach dem Glühen grau.

Ein sicheres Urteil gewinnt man indessen nur durch die quantitative Bestimmung der im Sand enthaltenen Basen. Man übergießt zu diesem Zwecke etwa 5 g des in einer Achatschale möglichst fein geriebenen Sandes in einer gewogenen Platinschale oder einem geräumigen Platintiegel mit reiner Flußsäure und läßt mit einem Platindeckel bedeckt unter öfterem Umrühren so lange stehen, bis kein sandiger Rückstand mehr zu bemerken ist. Die Einwirkung kann bei gewöhnlicher Temperatur oder auch auf einem schwach angewärmten Wasserbade vorgenommen werden, doch muß im letzteren Falle der aufgelegte Deckel

möglichst dicht schließen und für öfteren Ersatz der verdampften Flußsäure gesorgt werden. Immerhin nimmt selbst beim Erwärmen die Aufschließung wegen der langsamen Löslichkeit der krystallisierten Kieselsäure in der Flußsäure längere Zeit in Anspruch. Nach völliger Zersetzung wird bei abgenommenem Platindeckel auf dem Wasserbade bis zur Trockene verdampft, nach dem Erkalten mit 10—20 Tropfen Schwefelsäure (1 : 1) versetzt, vorsichtig auf einer Asbestunterlage zur Trockene abgedampft und schließlich der Rückstand gelinde geglüht und gewogen. Man löst denselben hierauf unter Zusatz von Salzsäure in heißem Wasser auf, bestimmt mittels Barymchlorid die darin enthaltene Schwefelsäuremenge und findet aus der Differenz das Gewicht der im Sand enthaltenen Basen. Sind dieselben in größerer Menge vorhanden, so können sie in der salzsauren Lösung getrennt und bestimmt werden.

Handelt es sich nur um die Ermittelung des Eisengehaltes, so löst man den gewogenen Rückstand in etwas Schwefelsäure und Wasser und bestimmt in dieser Lösung das Eisen nach Reduktion mit chemisch reinem Zink mittels Chamäleonlösung.

Die Menge der Kieselsäure ergibt sich, wenn man die Basen quantitativ ermittelt hat, aus der Differenz; soll dieselbe direkt bestimmt werden, so schließt man etwa 1 g des fein geriebenen Sandes mit kohlensaurem Natronkali auf und verfährt zur Abscheidung der Kieselsäure mit der Schmelze in der später bei der Analyse des Glases angegebenen Weise.

Zur Entscheidung der Frage, ob ein Sand durch Schlämmen von etwa vorhandenen Verunreinigungen befreit werden kann, empfiehlt es sich, eine größere Probe in einer Porzellanschale mit einer reichlichen Menge Wassers aufzurühren, das trübe Wasser wegzugießen und dieses Abschlämmen so lange zu wiederholen, bis das aufgegossene Wasser klar bleibt. Bestimmt man nach obiger Methode in dem geschlämmten und ungeschlämmten Sande die darin enthaltenen Basen oder das event. vorhandene Eisenoxyd, so ersieht man aus einer allfälligen Differenz, bis zu welchem Grade durch einen Schlämmprozeß eine Reinigung des Sandes erzielt werden kann.

Quarz wird seltener als Sand zur Glaserzeugung benutzt, da seiner Verwendung stets ein Sortieren, Glühen, Abschrecken und Zerkleinern vorausgehen muß. Die Beurteilung seiner Verwendbarkeit und die Untersuchung desselben erfolgen in derselben Weise wie beim Sand. Von großem Nutzen ist es bei Quarz-Analysen, wenn vor der Zerkleinerung die Quarzstücke in einem hessischen Tiegel geglüht und in kaltem Wasser abgeschreckt werden; man erzielt dadurch nicht nur eine leichtere Zerkleinerung, sondern auch ein besseres Durchschnittsmuster.

Feuerstein. Dieses besonders in den englischen Glashütten verwendete Material kommt in größeren oder kleineren unregelmäßigen Stücken in den Kreideablagerungen (Kreideformation) vor. Er ist durch organische Stoffe meist gelbbraun gefärbt, wird aber beim Glühen rein weiß und ist sehr rein; da er aber schwer zu zerkleinern und sein Preis höher ist als der des Sandes, so ist seine Anwendung eine beschränkte.

Natürliche Silikate. Viele in der Natur vorkommende Silikate wie Granite, Trachyte, Basalte, Obsidiane, Bimssteine, Laven, Tonmergel finden zur Erzeugung mancher Glassorten ausgedehnte Anwendung. Sie bilden, wo sie entsprechend billig zu beschaffen sind, nicht nur für Sand oder Quarz, sondern infolge ihres Alkali- oder Kalkgehaltes auch für diese Rohstoffe einen wolfeilen Ersatz. Wegen ihres bedeutenden Tonerde- und Eisengehaltes bleibt ihre Anwendung allerdings auf die Erzeugung von grünem oder braunem Flaschenglase beschränkt; die Ermittelung ihrer Zusammensetzung erfolgt nach der im Abschnitte „Ton- und Glasanalyse“ angegebenen Weise.

2. ***Borsäure und Borate.*** Borsäure dient zur Erzeugung von Farbgläsern, sowie der als „Straß“ und „Email“ bezeichneten Glaskompositionen, in neuerer Zeit auch zur Herstellung einiger Glassorten, die sich vermöge ihrer größeren Resistenz gegen Temperaturwechsel für Lampenzylinder, Laboratoriumsgeräte etc. eignen. Sie wird als krystallisierte Borsäure, als Borax oder in Form natürlich vorkommender Borate verwendet, falls die chemische Zusammensetzung derselben dies ermöglicht.

Borsäure. Sie kommt in verschiedener Reinheit im Handel vor und enthält neben hygr. Wasser oft beträchtliche Mengen von Verunreinigungen wie Sulfate und Chloride der Alkalien, Eisenoxyd, Tonerde, Kalk, Magnesia, Schwefelsäure, Kieselsäure und organische Stoffe. (Dammer, Anorg. Ch. III, 61.)

Für technische Zwecke genügt es zuweilen, die Rohborsäure zu untersuchen, indem man durch zweistündiges Trocknen bei 50° C. und zwölfstündiges Stehen über Schwefelsäure das hygr. Wasser und außerdem den in Alkohol unlöslichen Rückstand bestimmt; die Borsäure ergibt sich dann annähernd aus der Differenz.

Genauere Resultate erhält man nach Zschimmer (Chem.-Ztg. 1901, 67) durch Titrierung der zu prüfenden Borsäure bei Gegenwart eines großen Glyzerinüberschusses und unter Benutzung von Phenolphtalein mittels Barytwasser.

Eine andere maßanalytische Bestimmungsmethode der Borsäure wurde von Cleveland Jones (Zsch. anorg. Ch. **20**, 212) angegeben: Die Lösung der auf Borsäure zu prüfenden Substanz wird unter Anwendung von Lackmus durch Salzsäure deutlich sauer gemacht und so-

dann zur Fällung freier Kohlensäure 5 ccm einer 10 proz. Chlorbaryumlösung hinzugefügt. Andererseits werden ungefähr 10 ccm einer 25 proz. Kaliumjodidlösung mit der gleichen Menge einer gesättigten Kaliumjodatlösung und etwas Stärke gemischt und mit Thiosulfatlösung gerade entfärbt. Diese stärkehaltige Jodid-Jodatlösung wird nun zur Borsäurelösung gegeben und mit Thiosulfatlösung abermals entfärbt. Nun fügt man einige Tropfen Phenolphtaleinlösung hinzu und titriert mit Alkalilauge bis zur starken Rotfärbung. Durch Zugabe von etwa 1 g Mannit wird diese Färbung wieder aufgehoben, worauf man wieder Lauge bis zur schwachen Rotfärbung zufließen läßt, solange bis bei weiterem Zusatz von Mannit die Färbung bleibt; sodann wird abgelesen und die Borsäure nach folgender Gleichung berechnet: $B_2O_3 + 2NaOH = 2NaO \,.\, BO + H_2O$. Am vorteilhaftesten arbeitet man in kalter Lösung bei einem Volum unter 50 ccm. Kieselsäure und Fluorwasserstoff beeinflussen die Reaktion nicht.

Soll eine Rohborsäure vollständig untersucht werden, so löst man 2—3 g in warmem Wasser, filtriert den unlöslichen Rückstand ab, versetzt das Filtrat mit Salpetersäure, scheidet in der einen Hälfte desselben die Kieselsäure ab und fällt in der zweiten Hälfte mit Silbernitrat das Chlor und mit Baryumnitrat die Schwefelsäure. Eine zweite Probe dampft man mit Flußsäure und etwas Schwefelsäure zur Trockene ab, löst den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf und trennt und bestimmt in der Lösung Eisenoxyd, Tonerde, Kalk, Magnesia, Kali und Natron in bekannter Weise. Enthält, was häufig der Fall ist, die Borsäure Ammonsalze, so bestimmt man das Ammoniak durch Erhitzen einer Probe mit Natronlauge, Einleiten des entwickelten Gases in titrierte Schwefelsäure und Zurücktitrieren mit Natronlauge von bestimmtem Gehalte. Bestimmt man außerdem in der oben angeführten Weise das hygr. Wasser, so ergibt sich die Borsäure aus der Differenz.

Borax. Er wird zumeist als raffinierter Borax angewendet, da der billigere Rohborax sehr beträchtliche Mengen unlöslicher Bestandteile neben Chloriden und Sulfaten enthält. Die Prüfung desselben erfolgt nach den bei der Borsäure und den natürlichen Boraten angeführten Methoden.

Natürliche Borate. Von den vielen in der Natur vorkommenden Boraten haben für die Glasindustrie nur das Calciumborat (Borocalcit, Pandermit, türkischer Boracit ($Ca_2B_6O_{11} + 4H_2O$ oder $CaB_4O_7 + 6H_2O$) und Boronatrocalcit ($NaCaB_5O_9 + 8H_2O$) Bedeutung, während der Boracit ($2Mg_3B_8O_{15} + MgCl_2$) infolge des großen Gehaltes an Chlormagnesium nicht geeignet erscheint.

Bei der Untersuchung der natürlichen Borate wird die Borsäure entweder aus der Differenz bestimmt oder indem man eine Probe mit

der 4—6fachen Menge kohlensauren Kaliums schmilzt, die Schmelze mit Wasser auszieht und die Borsäure als Borfluorkalium abscheidet.

Zur Bestimmung der Borsäure in Alkali- und Erdalkaliboraten sind mehrere volumetrische Methoden empfohlen worden. Nach der von Jörgensen (Zsch. angew. Ch. 1897, 5) angeregten und von Hörig und Spitz modifizierten Methode zur Bestimmung der Borsäure in Alkaliboraten (Zsch. angew. Ch. 1896, 549; Zsch. analyt. Ch. 1903, 119) werden etwa 30 g des zu untersuchenden Salzes zu 1 l gelöst. In 50 ccm der klaren Lösung bestimmt man mit Hilfe von Methylorange und $^1/_2$ Normalsäure das Alkali. Zu dieser gegen Methylorange neutralen Lösung, welche nunmehr alle Borsäure im freien Zustande enthält, werden 2—3 Tropfen Phenolphtaleinlösung und 50 ccm Glyzerin zugefügt und nun $^1/_2$ Normallauge bis zur Rotfärbung einfließen gelassen. Man setzt nun so lange je 10 ccm Glyzerin und $^1/_2$ Normallauge zu, bis ein erneuter Glyzerinzusatz die Violettfärbung nicht mehr zum Verschwinden bringt. Jedes verbrauchte ccm $^1/_2$ Normallauge entspricht (nach der Gleichung $B_2O_3 + 2\,NaOH = 2\,NaBO_2 + H_2O$) 0,0175 g B_2O_3.

Zur Untersuchung von in Wasser unlöslichen Boraten (Boronatrocalcit, Boracit, Pandermit u. s. w.) werden 2 g Substanz mit etwa 50 ccm Normalsäure am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten der Lösung und Ausspülen des Rückflußkühlers wird, nach Zusatz von Methylorange, der Säureüberschuß mit Lauge weggenommen und in der beschriebenen Weise weiter verfahren.

J. Wolff (Zsch. f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genußmittel 1901, **4**, 157) modifizierte das vorstehende Verfahren, indem er an Stelle von Methylorange bei der ersten Neutralisation Ferrinatriumsalicylat als Indikator anwendet, welches man durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in konzentrierter, neutraler Natriumsalicylatlösung und kurzes Erwärmen auf 80° C. darstellt. Für die Bestimmung der Borsäure im Borax wird die mit ausgekochtem Wasser hergestellte Boraxlösung mit 0,5—1 ccm des Indikators und vorsichtig mit soviel Schwefelsäure oder Salzsäure, welche mit demselben Volumen Wasser verdünnt ist, versetzt, bis die Flüssigkeit eben violett gefärbt ist. Tropfenweise setzt man sodann $^1/_{10}$ N.-Natronlauge hinzu, bis ein Tropfen den gelb-krappfarbenen Umschlag erzeugt. Jetzt werden 20 ccm reines Glyzerin, einige Tropfen Phenolphtaleinlösung hinzugegeben und die Borsäure mit $^1/_{10}$ N.-Alkali titriert[1]).

Zur Bestimmung der Borsäure in Calciumborat wird dieses in möglichst wenig Salzsäure (auf 2 g Substanz 1,5 ccm Salzsäure) und 40 ccm

[1]) Wie ich in Zsch. angew. Ch. 1904, 203 gezeigt habe, hat Wolffs Indikator auch für die Boraxanalyse keinerlei Vorzug vor Methylorange. G. L.

Wasser unter Erwärmen gelöst, allenfalls vorhandene Kohlensäure durch Erhitzen entfernt und wie vorstehend titriert.

Sollen in natürlichen Boraten auch die Basen bestimmt werden, so wird eine Probe mit Flußsäure und Schwefelsäure abgedampft und mit dem Rückstande nach der bei der Borsäureprüfung angegebenen Weise verfahren. Zur Chlorbestimmung löst man eine Probe in silbernitrathaltiger Salpetersäure; das Filtrat vom Chlorsilber dient zur Bestimmung der Schwefelsäure mit Baryumnitrat.

3. ***Alkalische Flußmittel.*** Man benutzt Pottasche, Soda und schwefelsaures Natron (Sulfat). Pottasche dient zur Erzeugung des schwerschmelzbaren Kali- und des Bleikristallglases, Soda allein oder im Verein mit Pottasche zur Herstellung von Fenster-, Spiegel- und Hohlglas und Sulfat zur Erzeugung von Fenster- und Flaschenglas.

Pottasche. Dieselbe ist nach Ursprung und Art ihrer Erzeugung verschieden rein. Zu beachten ist ein Gehalt an kohlensaurem Natron, an Chloriden und Sulfaten, an unlöslichen Stoffen und Wasser. Kohlensaures Natron ist unerwünscht, wenn die Pottasche zur Erzeugung reinen Kalikristalls dienen soll, und es muß dasselbe auch bei der Verwendung zu Kalinatrongläsern in Rechnung gezogen werden; Chloride und Sulfate geben zur Entstehung von Glasgalle Veranlassung; durch die im Wasser unlöslichen Bestandteile der Pottasche können größere Mengen von Tonerde und Eisenoxyd in die Glasmasse gelangen, und die Nichtbeachtung des Wassergehaltes beim Abwägen kann Fehler in der Zusammensetzung des Glasgemenges hervorrufen.

Die Prüfung der Pottasche erfolgt nach der bei dem Artikel Pottasche gegebenen Anleitung (S. 550).

Soda. Man verwendet teils Leblanc-, teils Ammoniaksoda. Die Leblanc-Soda enthält oft bedeutende Mengen von Chlornatrium, Sulfat und in Wasser unlösliche Stoffe, deren Nachteile bereits bei der Pottasche erwähnt wurden. Die Ammoniaksoda ist feiner, daher leichter und lockerer als die Leblanc-Soda und wird wegen ihrer großen Reinheit in neuerer Zeit vielfach benutzt. Obgleich die Soda weniger hygroskopisch ist als die Pottasche, so muß doch bei Verwendung derselben der jeweilige Wassergehalt in Rechnung gezogen werden.

Die Untersuchung der Soda auf ihren Gehalt an kohlensaurem Natron, Sulfat, Chlornatrium, Feuchtigkeit und unlöslichen Stoffen wird nach S. 461 ff. ausgeführt.

Sulfat. Das Sulfat (schwefelsaure Natron) hat schon seit längerer Zeit als billiges Ersatzmittel der Soda bei der Erzeugung von Fenster- und Flaschenglas Eingang gefunden. Da die Kieselsäure in der Hitze das schwefelsaure Natrium nicht zu zersetzen vermag, wird es stets unter Zugabe von 4—6 Proz. des Sulfatgewichtes Kohlenpulver ange-

wendet; dieses bewirkt eine Reduktion zu schwefligsaurem Natrium, das nun leicht zersetzt wird. Ein Überschuß an Kohle verursacht die Entstehung von Schwefelnatrium, das sich im Glase löst und dasselbe gelb färbt; da sich die Bildung dieses Körpers nie ganz vermeiden läßt, gibt man bei der Erzeugung feinen, weißen Hohlglases der teueren Soda den Vorzug.

Bei der technischen Prüfung untersucht man das Sulfat auf seinen Gehalt an Eisen, saurem Sulfat und Chlornatrium, welches Veranlassung zur Bildung von Galle geben würde; vgl. S. 511 ff.

4. ***Kalk.*** Er wird als Kalkspat, Marmor, Kreide, Kalkmergel, sowie als gebrannter und an der Luft wieder zerfallener Kalk verwendet. Ungebrannter Kalk verursacht während des Schmelzens infolge der Kohlensäureentwickelung ein starkes Schäumen der Glasmasse und erfordert eine mehr oder weniger umständliche Zerkleinerung. Bei Verwendung von gebranntem Kalk wird dies vermieden, doch liegt dann die Möglichkeit vor, daß derselbe zu verschiedenen Zeiten ungleiche Mengen von Wasser enthalten und bei Nichtbeachtung dieses Umstandes zu fehlerhaften Glasschmelzen Veranlassung geben kann. Es ergibt sich daraus die Notwendigkeit, jeweilig durch starkes Glühen einer gewogenen Probe den Gehalt an Calciumoxyd zu bestimmen.

Die Anforderungen, die man betreffs der Reinheit an den Kalk stellt, richten sich nach der zu erzeugenden Glassorte. Während bei der Herstellung von grünem oder braunem Flaschenglas ein Eisengehalt ohne Bedeutung ist, muß der Kalk bei farblosen Gläsern möglichst frei von Eisen sein; ein Magnesiagehalt ist nachteilig, weil er die Läuterung der Glasmasse verzögert und eine Neigung zum Entglasen hervorruft; von geringerer Bedeutung ist eine Verunreinigung durch Tonerde, wenn nicht in großen Mengen vorhanden, weil dieselbe einer Entglasung entgegenwirkt.

Die Untersuchung des Kalkes wird nach der im Kapitel Kalk und Zement gegebenen Anleitung ausgeführt; vgl. auch S. 491.

5. ***Bleioxyd.*** Als bleihaltige Rohmaterialien kommen die Mennige, die Bleiglätte, Bleisuperoxyd und das in neuester Zeit empfohlene Calciumplumbat ($Ca_2 Pb O_4$) in Betracht. Die Mennige und jene Bleiverbindungen, welche beim Erhitzen Sauerstoff abgeben, haben gegenüber der Bleiglätte den Vorteil, daß durch den beim Schmelzen frei werdenden Sauerstoff eine für die Entfärbung und Reinigung der Glasmasse günstige Oxydation bewirkt wird. Zur Kristallglasfabrikation sind die angeführten Bleiverbindungen nur dann tauglich, wenn sie frei von Kupferoxyd und Eisenoxyd sind. Da nicht selten auch Beimengungen von Bleisulfat, Schwerspat, Ton, Sand u. s. w. vorkommen, so ist eine Prüfung der Bleioxyde sehr nötig. Man löst zu diesem Zwecke eine gewogene Probe des betreffenden Materials in verdünnter Salpetersäure, eventuell unter Zusatz von ganz wenig Oxalsäure unter Erwärmen auf, filtriert nach

dem Verdünnen mit Wasser, falls ein unlöslicher Rückstand geblieben sein sollte, und verdampft das Filtrat nach Zusatz von Schwefelsäure, bis diese abzurauchen beginnt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt, das Bleisulfat in bekannter Weise abfiltriert und gewogen, das Filtrat aber geteilt und in der einen Hälfte auf Kupferoxyd, in der anderen auf Eisenoxyd geprüft. Der beim Auflösen in Salpetersäure gebliebene Rückstand kann, wenn seine Menge bedeutend ist, nach Aufschließung mit Soda weiter untersucht werden.

Die Ermittelung vorhandener Sulfate erfolgt durch Auskochen einer Probe mit Sodalösung und Filtrieren; man findet dann die Schwefelsäure gebunden an Natron im Filtrate, die Basen im abfiltrierten Rückstande.

Die Prüfung des Calciumplumbates kann in folgender Weise vorgenommen werden: Man löst in Salpetersäure eventuell unter Zusatz von Oxalsäure, befreit die Lösung durch Abdampfen von dem Überschuß der Säure und leitet in die entsprechend verdünnte Lösung Schwefelwasserstoff. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und nach dem Auswaschen Blei von Kupfer in bekannter Weise getrennt, im Filtrate nach Verjagung des Schwefelwasserstoffes Kalk und das etwa vorhandene Eisenoxyd durch Ammoniak und oxalsaures Ammon abgeschieden, abfiltriert, zusammen geglüht, gewogen und sodann durch Auflösen in Salzsäure und Fällung mit Ätzammoniak das Eisenoxyd vom Kalk getrennt.

6. ***Anderweitige Oxyde und Zuschläge.*** Als solche finden Zinkoxyd, Baryt, Flußspat, Glasscherben Verwendung.

Zinkoxyd und Baryt. Diese beiden Oxyde finden gegenwärtig häufiger und in größeren Mengen als früher in der Glasindustrie Verwendung, insbesondere zur Erzeugung mancher Schottschen Glassorten, wie des Jenaer Thermometerglases und anderer. Baryt wird auch anstatt des Bleioxydes verwendet, da sich Barytgläser ebenfalls durch lebhaften Glanz und hohes spezifisches Gewicht auszeichnen. Zinkoxyd wird als Zinkweiß, Baryt in Form von Witherit oder Schwerspat dem Glasgemenge zugesetzt und wird auch bei diesen Materialien ein möglichst geringer Eisengehalt gefordert; die Ermittelung desselben erfolgt in bekannter Weise.

Flußspat. Er dient als Zuschlag bei der Grünglasfabrikation, um die Glasmasse flüssiger zu machen, wird aber andererseits auch als Trübungsmittel zur Erzeugung des sog. Spatglases benutzt. Für den letzteren Zweck muß er möglichst eisenfrei sein.

Die Untersuchung des Flußspates erstreckt sich auf die Bestimmung des Fluor- und Eisengehaltes. Annähernd genau kann der Fluorgehalt ermittelt werden, indem man eine Probe des feingeriebenen Materials mit der gleichen Menge reiner Kieselsäure mischt, in einem Kolben mit englischer Schwefelsäure versetzt, gelinde erwärmt und den durch das entweichende Siliciumfluorid entstehenden Gewichtsverlust bestimmt.

Genauer kann die Fluorbestimmung mittels des Hempelschen Fluorometers[1]) vorgenommen werden, bei welchem das entwickelte Siliciumfluorid volumetrisch gemessen wird. Sollte der Flußspat beim Übergießen mit Säuren Kohlensäure entwickeln, dann müßte die Hempel-Schefflersche Methode zur Bestimmung von Fluor neben Kohlensäure (Zsch. anorg. Ch. **20**, 1) Anwendung finden, da eine Behandlung der zu untersuchenden Probe mit verdünnter Essigsäure, um die vorhandene Kohlensäure zu entfernen, keine genauen Resultate, sondern entweder Verluste an Fluor oder an Kohlensäure ergibt.

Zur Ermittelung des Eisengehaltes wird eine Probe mit einer reichlichen Menge Schwefelsäure bis zur völligen Zersetzung des Fluorcalciums, d. h. solange noch Fluorwasserstoff entweicht, erwärmt, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und nach Reduktion mittels Zink das Eisen durch Chamäleonlösung titriert (vgl. S. 384).

Glasscherben. Die bei der Verarbeitung der Glasmasse sich ergebenden Abfälle bilden ein wertvolles Zusatzmaterial zum Glasgemenge, durch welches eine bedeutende Materialersparnis erzielt wird. Werden in einer Hütte verschiedene Glassorten verarbeitet, so ist eine strenge Scheidung der Abfälle erforderlich. Zur Herstellung von grünem oder braunem Flaschenglas benutzt man als Zusatz auch die von Händlern zusammengekauften Glasbruchstücke verschiedener Zusammensetzung, die dann meist nur nach ihrer Farbe sortiert werden.

7. ***Entfärbungsmittel.*** Die Verunreinigung der Rohmaterialien durch Eisenoxyd, Sulfide und organische Substanzen bewirkt, daß die Glasmasse selbst bei Verwendung möglichst reinster Materialien stets einen mehr oder weniger deutlichen Farbton besitzt. Man beseitigt denselben dadurch, daß man der Glasmasse während des Schmelzens Stoffe zusetzt, welche durch oxydierende Wirkung auf die färbenden Stoffe oder durch Farbenkompensation oder in beiderlei Weise eine Entfärbung bewirken. Die wichtigsten Entfärbungsmittel sind: Braunstein, Nickeloxyd, Selen und selenigsaures Natron, arsenige Säure, Salpeter und komprimierter Sauerstoff.

Braunstein. Der Braunstein, das am häufigsten angewandte Entfärbungsmittel, wirkt zum Teil oxydierend auf in der Glasmasse vorhandene Sulfide und Kohle, zum Teil vermöge des rotvioletten Farbtones, den er der Glasmasse erteilt, kompensierend auf die durch das Eisenoxydul erzeugte grünliche Färbung. Die Menge, in der er angewendet wird, beträgt meist weniger als 0,05 Proz. der Glasmasse, in manchen, besonders antiken Gläsern findet man bisweilen aber auch bis $^1/_2$ Proz. Manganoxydul.

---

[1]) Beschrieben in Hempels Gasanalytische Methoden, 1890, S. 312.

Braunstein ist um so besser zur Entfärbung geeignet, je reicher er an Mangandioxyd ist und je geringere Mengen von Eisenoxyd und Gangart er enthält. Bezüglich der Prüfung siehe Artikel Chlor (S. 484 ff.).

Nickeloxyd. Dieses Oxyd wirkt dadurch entfärbend, daß es die Glasmasse violett färbt und dadurch die grünliche Eisenoxydulfärbung aufhebt. Es wird als schwarzes Nickeloxyd oder als grünes Hydrat, gewöhnlich nur in kleinen Mengen (unter 0,005 Proz. der Glasmasse) angewendet.

Selen und Selenverbindungen, eventuell unter Zusatz von Reduktionsmitteln, werden in neuester Zeit entweder an und für sich oder in Verbindung mit anderen Entfärbungsmitteln, wie Braunstein, Nickeloxyd, Arsenik, zum Entfärben des Glases benutzt. Die Menge des angewendeten Selens beträgt bei diesem durch Patent geschützten Entfärbungsverfahren höchstens 0,004 Proz. der Glasmasse.

Arsenik und Salpeter. Diese wirken durch Sauerstoffabgabe oxydierend auf die färbenden Bestandteile der Glasmasse, wodurch die Kohle verbrennt und die Sulfide in Sulfate verwandelt werden, die in die Galle gehen; gleichzeitig wird die grüne, durch das Eisenoxydulsilikat bewirkte Färbung in eine weniger sichtbare hellgelbe der Eisenoxydsilikate verwandelt.

Komprimierter Sauerstoff wird in neuester Zeit zur Entfärbung der Glasmassen benutzt, indem man während des Schmelzens einen Sauerstoffstrom durch die Glasmasse leitet und dadurch eine Oxydation und gleichzeitige Mischung derselben bewirkt.

8. ***Färbemittel.*** Die Anzahl der Stoffe, welche man zur Glasfärbung benutzen kann, ist eine außerordentlich große. In ausgedehntem Maße werden, abgesehen von den zur Trübung des Glases dienenden Stoffen, die Oxyde des Eisens, Kupfers, Kobalts, Chroms, Mangans, Nickels, Urans, Antimons, die Verbindungen des Silbers, Goldes und Selens, das Kadmiumsulfid und verschiedene organische Stoffe benutzt, während die färbenden Eigenschaften verschiedener Sulfide, sowie die Wolfram- und Molybdänverbindungen noch wenig Anwendung gefunden haben. Bei vielen Färbemitteln ist eine Prüfung auf ihren Gehalt an eigentlich färbender Substanz oder auf ihre Reinheit unerläßlich. Da diese nach bekannten analytischen Methoden durchgeführt wird, soll im nachfolgenden nur auf jene Momente aufmerksam gemacht werden, welche bei der Untersuchung besonders zu beachten sind.

Eisenverbindungen. Diese geben in Glassätzen grüne bis weingelbe Färbungen; man benutzt natürliches und künstlich hergestelltes Eisenoxyd, Eisenoxydul, Eisenoxydhydrat, Ocker, Eisenkarbonat, seltener gelbes Blutlaugensalz und Schwefelkies, bei denen offenbar auch der Kohlenstoff, bezw. der Schwefel färbend wirken. Bei der Prüfung

der künstlich erzeugten Eisenverbindungen ist eine Verunreinigung durch Sulfate oder Chloride, bei der Untersuchung der natürlichen der Eisengehalt und die Menge der vorhandenen Gangart zu berücksichtigen.

Manganverbindungen. Diese erzeugen in Gläsern weinrote, violette bis schwarze, mit Eisenoxyd zusammen braune Färbungen und verwendet man zumeist Braunstein, seltener künstlich erzeugtes Manganoxyd oder kohlensaures Manganoxydul. Bezüglich der Untersuchung dieser Materialien gilt das bei den Entfärbungsmitteln Angeführte.

Kupferverbindungen. Durch diese Verbindungen ist man imstande, blaugrüne und rote Gläser zu erzeugen; man benutzt dazu meist Kupferoxyd und Kupferoxydul, seltener und in unzweckmäßiger Weise auch Kupfervitriol. Von großem Einfluß auf die Schönheit der blaugrünen Farbe ist ein Eisengehalt dieser Verbindungen, auf den bei der Prüfung Rücksicht zu nehmen ist.

Kobaltverbindungen. Sie liefern je nach der Zusammensetzung des Glassatzes und der angewandten Menge himmel- bis dunkelblaue Färbungen; man benutzt zumeist Kobaltoxyd und kohlensaures Kobaltoxydul, seltener phosphorsaures oder arsensaures Kobaltoxydul, Zaffer und Smalte. Ein größerer Nickel- oder Eisengehalt der Kobaltverbindungen kann die Färbung unvorteilhaft beeinflussen.

Chromverbindungen. Je nach der Zusammensetzung des Glases erhält man durch Chromverbindungen gelbe bis grüne Färbungen und werden für diesen Zweck Chromoxyd, Kaliumbichromat, Kaliumchromat, Baryum-, Blei-, Eisen-, Silber- und Zinkchromat verwendet. Chromoxyd, sowie die durch Fällung erzeugten Chromate sind nicht selten durch Alkali-Sulfate oder -Chloride verunreinigt, was bei der Verwendung zu beachten ist.

Nickelverbindungen. Das Nickeloxyd, Nickeloxydul und Nickeloxydulhydrat werden nur selten zum Färben, häufiger zum Entfärben des Glases verwendet, da sie der Glasmasse nur unansehnliche rötlichbraune bis grünbraune Farbtöne erteilen.

Uranverbindungen. Bleigläser erhalten durch Uranverbindungen eine licht- oder dunkelgelbe, bleifreie Gläser eine gelbgrüne, bisweilen fluoreszierende Farbe. Die meist verwendete Uranverbindung ist das Urangelb (Uranoxydnatron), seltener benutzt man Uranoxyd oder Uranoxyduloxyd.

Antimonverbindungen. Antimonoxyd kann nur bei bleireichen Gläsern als Färbemittel Verwendung finden, dem es sowohl in Form von Oxyd, Sulfid oder Antimonglas (ein geschmolzenes, glasähnliches Gemenge von Oxyd und Sulfid) eine gelbe Farbe erteilt. Bleifreie Gläser werden durch Antimonoxyd nicht gefärbt, doch erteilt schon ein geringer Zusatz von Antimonmetall zum Gemenge dem Glase einen erhöhten Glanz, weshalb es zu diesem Zwecke häufig Anwendung findet.

Silberverbindungen. Das Silber besitzt ein außerordentlich großes Färbevermögen, und benutzt man sowohl Silberoxyd, kohlensaures Silber, Silbernitrat, chromsaures Silber und Schwefelsilber zur Herstellung gelber Gläser.

Goldverbindungen. Gold färbt Glas je nach der angewandten Menge rosa- bis rubinrot und besitzt, wie Silber, eine sehr große Färbekraft; es wird dem Glasgemenge zumeist in Form von Goldchlorid, seltener als Goldpurpur einverleibt.

Selenverbindungen. Selen und Salze der selenigen Säure, besonders selenigsaures Natrium und Calcium haben in neuester Zeit ausgedehnte Anwendung zur Erzeugung rosaroter Gläser gefunden; letztere werden dem Glassatze in Verbindung mit Arsenik zugesetzt.

Kadmiumsulfid. Von den Kadmiumverbindungen färbt nur das Schwefelkadmium das Glas intensiv gelb.

Organische Stoffe. Aus Erlen-, Pappel- und Birkenholz erzeugte Holzkohle, Graphit und Anthracit finden schon seit langer Zeit zum Gelbfärben von Glas Anwendung. Die rötliche oder goldgelbe Färbung, welche das Glas durch diese Stoffe erhält, rührt jedoch nicht von den Materialien selbst her, sie ist vielmehr auf die färbende Kraft von Sulfiden zurückzuführen, welche durch die reduzierende Wirkung der organischen Stoffe auf die im Glasgemenge befindlichen Sulfate entstehen.

Trübungsmittel. Zur Erzeugung weißer, mehr oder weniger getrübter Gläser benutzt man in der Glasfabrikation eine große Anzahl von Stoffen. Die wichtigsten derselben sind Zinnoxyd, Arsenik, Kryolith, Flußspat, Fluoraluminium, Fluornatrium zusammen mit Feldspat oder Kaolin, Knochenasche, Guano und Federweiß. An Stelle des teueren Kryoliths benutzt man in neuerer Zeit auch Kunstprodukte, welche im Handel als künstlicher Kryolith, Kryolithersatz, Milchglaskomposition, Albinit, Opalin, Kryolin u. s. w. bezeichnet werden.

Zinnoxyd findet in der Glasindustrie weniger Anwendung als Arsenik, der bei der Erzeugung leichtschmelzbarer Emailgläser als Trübungsmittel benutzt wird.

Knochenasche und der phosphorsäurereiche Baker-Guano dienen zur Herstellung des Bein- oder Knochenglases und wirken trübend in Folge ihres Gehaltes an phosphorsaurem Kalk. Die Untersuchung der beiden Stoffe wird nach dem im Kapitel „Künstliche Düngemittel“ angegebenen Verfahren vorgenommen, wobei auf die Ermittlung eines schädlich wirkenden Eisengehaltes Rücksicht zu nehmen ist.

Der Kryolith trübt die Glasmasse in Folge seines Fluor- und Aluminiumgehaltes; das damit erzeugte Glas führt den Namen Opalglas. Die Ermittlung des Fluorgehaltes im Kryolith erfolgt nach dem beim Fluß-

spat angegebenen Verfahren, die Bestimmung der Tonerde, des Eisenoxydes und Natrons durch Aufschließen mit Schwefelsäure.

Die oben angeführten und vielfach angepriesenen Kryolith-Ersatzmittel, welche wesentlich aus Mischungen von Fluoriden (Natrium-, Calcium- und Aluminiumfluorid) mit Tonerde, Feldspat oder Kaolin bestehen, waren anfangs nicht nur billiger, sondern auch reicher an Fluoriden als der natürliche Kryolith. In neuerer Zeit werden sie aber vielfach verfälscht[1]), so daß eine Bestimmung des Fluorgehaltes in diesen Produkten sehr zu empfehlen ist.

Der Flußspat wird unter gleichzeitigem Zusatz von Feldspat oder Kaolin zur Erzeugung des sogenannten Spatglases benutzt, wozu nur die eisenfreien Sorten tauglich sind. Seine Prüfung wurde bereits angegeben.

II. Zusammensetzung und Prüfung des Glases.

A. Zusammensetzung des Glases.

Die außerordentliche Mannigfaltigkeit in der Zusammensetzung der Gläser läßt ersehen, daß von einer einheitlichen Formel für Glas nicht die Rede sein kann. Immerhin lassen sich aber beim Vergleich der Analysen von Gläsern ähnlicher Zusammensetzung gewisse Gesetzmäßigkeiten erkennen. Der schon von Berzelius ausgesprochene Lehrsatz, daß das dem Wasser und den Säuren Widerstand leistende Glas ein Doppelsilikat zweier verschiedener Basen, ein Alkali und ein Oxyd der Erd- oder Schwermetalle nebeneinander enthaltend, sei, hat seit den neueren Arbeiten Schotts in Jena allerdings nur mehr beschränkte Geltung. Diese haben ergeben, daß die Gegenwart von Alkali im Glase nicht unbedingt nötig ist, daß vielmehr dieses kräftig wirkende Schmelzmittel durch die Einführung von Borsäure zu ersetzen sei. Nach den Bestandteilen des Glases lassen sich zwei Hauptklassen unterscheiden: 1. Bleifreie Gläser, 2. Bleigläser.

Die bleifreien Gläser zeigen nach dem Zwecke, zu dem sie bestimmt sind, Unterschiede in der Zusammensetzung und lassen sich in Alkalikalkgläser, tonerdehaltige Gläser und Borosilikatgläser einteilen.

Alkalikalkgläser. Dies sind entweder Natrongläser, Kaligläser oder Kali-Natrongläser; das Verhältnis der Basen zur Kieselsäure, wie dasjenige der Alkalien zum Kalk ist großen Schwankungen unterworfen. Die besten Kalkgläser, sogenannte Normalgläser, sind Trisilikate und entsprechen der Formel $1\,K_2O\,(Na_2O) : 1\,CaO : 6\,SiO_2$.

[1]) Chem.-Ztg. 1899, 461.

Da Glas von dieser Zusammensetzung aber sehr schwer verarbeitbar ist, so entsprechen die im Handel vorkommenden Kalkgläser insofern nicht der obigen Formel, als sie bei dem Verhältnisse von 1 Ca O : 1 K_2O weniger als 6 Si O_2, z. B. nur 4,5—5 Si O_2 enthalten, oder bei einer Vermehrung des Alkaligehaltes auch eine größere Menge Kieselsäure besitzen z. B. 1 Ca O : 1,5 Na_2 O : 8,1 Si O_2. Dieser Ausgleich ist jedoch nur innerhalb gewißer Grenzen möglich, weil bei bedeutenden Abweichungen von der Normalformel fehlerhaftes, d. h. leicht zersetzbares Glas entsteht. Die Art des Alkalis ist für die Eigenschaften des Glases nicht gleichgültig; Kali liefert farbloses, strengflüssiges, glänzendes Glas (Kalikristall), Natrongläser zeigen stets einen grünlichen Farbstich. Weber (Sprechsaal 1888, 242) hat die gleichzeitige Anwesenheit von Kali und Natron als Ursache der Depressionserscheinungen bei Thermometern, d. h. der vorübergehenden Erweiterung der Quecksilberröhre in Folge der Erwärmung erkannt. Ein erheblicher Ersatz des Kalkes durch Magnesia fördert die Neigung zum Entglasen, während ein geringer Tonerdegehalt dem entgegenwirkt.

Tonerde-Kalkgläser. Die Zusammensetzung dieser Gläser, welche zur Erzeugung grüner und brauner Flaschen dienen, weicht wesentlich von der reiner Kalkgläser ab. Da die Tonerde im Glase die Stelle einer Säure einnimmt[1]), so ist das Verhältnis der Basen zur Kieselsäure nicht 1 : 3, sondern zumeist 1 : 1,8; andererseits haben diese Gläser einen höheren Kalkgehalt, der zum Blankschmelzen erforderlich ist.

Borosilikatgläser. Diese Gläser besitzen in Folge ihres Borsäuregehaltes nur wenig oder gar kein Alkali und zeichnen sich durch eine geringe Ausdehnung aus. Schott & Genossen in Jena erzeugen derartige Gläser, in denen der Kalkgehalt ganz oder teilweise durch andere Metalloxyde, wie Ba O, Mg O, Zn O, Sb_2 O_3 ersetzt ist, zur Herstellung von Thermometern, Lampenzylindern, chemischen Geräten u. s. w.[2]).

Bleigläser. Die Bleigläser sind wie die Kalkgläser zusammengesetzt, doch ist der Kalk ganz oder teilweise durch Bleioxyd ersetzt. Die kalkfreien heißen Bleikristall-, die kalkhaltigen Halbkristallgläser. Sie sind um so weicher und leichter zersetzbar, je größer ihr Bleigehalt ist.

B. Prüfung des Glases auf Wetterbeständigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und chemische Agentien.

Das Verwittern der Gläser und ihre größere oder geringere Angreifbarkei durch Wasser sind nach den Untersuchungen R. Webers und

[1]) Frank, Dinglers polyt. Journal, **278**, 91.

[2]) Zeitschrift für Instrumentenkunde, 1891, 331. Verhdl. des Vereins z. Bef. d. Gewerbefleißes, 1893, 161.

F. Försters ihrem Wesen nach als gleichartige Vorgänge zu betrachten; beide sind Folgen der zersetzenden Wirkung, welche Wasser auf die Glassubstanz ausübt.

Die Verwitterung besteht in einer Veränderung der Glasoberfläche, hervorgerufen durch die Wirkung des atmosphärischen Wasserdampfes; es entstehen dadurch alkalische Zersetzungsprodukte, aus denen durch weitere Einwirkung der Kohlensäure Alkalikarbonate gebildet werden, die als Auswitterungen auf dem Glase erscheinen. Die Verwitterung ist um so bedeutender, je mehr ein Glas vom Wasser angegriffen wird.

Über den Einfluß der Zusammensetzung des Glases auf die Angreifbarkeit durch Wasser sind von O. Schott[1]), Stas[2]), Kohlrausch[3]), R. Weber[4]) und E. Sauer[5]) und besonders von Mylius und Förster[6]) ausführliche Studien gemacht worden, aus denen sich ergibt, daß heißes Wasser ungleich stärker einwirkt als kaltes, daß bei derselben Temperatur kalkarme Natrongläser weniger leicht angegriffen werden als Kaligläser analoger Zusammensetzung, daß aber mit steigendem Kalkgehalt dieser Unterschied mehr und mehr verschwindet. Das Verhältnis zwischen Kalk und Alkali soll bei widerstandsfähigen Gläsern nach R. Weber 1 Ca O : 1,3—1,5 K_2O (Na_2O) betragen und dabei mindestens so viel Kieselsäure vorhanden sein, daß ein Trisilikat vorliegt, was sich durch die Formel $2\,(1\,\overset{II}{RO} : 1{,}3—1{,}5\,\overset{I}{R_2}O) : 6\,SiO_2$ ausdrücken läßt. Förster und Mylius stellen als Verhältnis für die widerstandsfähigsten Gläser die Formel 1 Ca O : 1,1 K_2O (Na_2O) : 7 SiO_2 fest. Bleigläser sind gegen reines Wasser widerstandsfähiger als Kalkgläser, während sie durch Alkalien und Säuren leicht angegriffen werden.

Die Wirkung der Säuren, Alkalien und anderer chemischen Agentien auf Glas ist von Weber und E. Sauer[7]) und in sehr eingehender Weise von F. Förster (Berl. Ber. **26**, 2915; Zsch. analyt. Ch. **33**, 299) untersucht worden. Es hat sich daraus die bemerkenswerte Tatsache ergeben, daß Säuren im allgemeinen weniger stark auf Glas einwirken als Wasser und daß konzentrierte Säuren eine schwächere Wirkung ausüben als verdünnte, so daß bei den letzteren wohl die stärkere Einwirkung dem vorhandenen Wasser zuzuschreiben ist. Die von den Gläsern an Wasser

---

[1]) Zeitschrift für Instrumentenkunde, **9**, 81.

[2]) Zsch. analyt. Ch. **7**, 165.

[3]) Berl. Ber. **24**, 3574; Annalen d. Phys. u. Chemie, N. F. **44**, 557.

[4]) Ebend. N. F. **4**, 431. — Sprechsaal 1891, 14. — Zsch. angew. Ch. 1891, 662.

[5]) Berl. Ber. **25**, 70 u. 814.

[6]) Ebend. **22**, 1092.

[7]) Ebend. **25**, 70 u. 1814.

abgegebenen Substanzmengen bilden demnach auch einen Maßstab für die Beurteilung der Widerstandsfähigkeit gegen Säuren.

Alkalien wirken weit stärker auf Glas ein wie Wasser, doch bedingt der Unterschied in der Zusammensetzung der Glassorten keine große Verschiedenheit in der Angreifbarkeit; am widerstandsfähigsten haben sich gegen Alkalien tonerdehaltige Alkalikalkgläser erwiesen.

Die Stärke der Einwirkung von kochenden Wasser und chemischen Agentien auf Glas und der Zusammenhang zwischen Angreifbarkeit und Zusammensetzung geht aus folgendem, von R. Weber herrührenden Tabellen hervor:

Glassorten		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Einwirkung von kochendem Wasser, 5 Std.	Abnahme eines 100 ccm-Kolbens in Milligramm	62½	31½	29½	17	13	9½	7½	7½	5	4½
Schwefelsäure, 25 Proz., 3 Std.		—	43½	35	8	7	6½	5½	5	5	3
Salzsäure, 12 Proz., 3 Std.		85	—	21	4	2½	1½	1	1	keine	keine
Ammoniak, 10 Proz., 3 Std.		—	—	62	11	8½	7½	7½	6	5	5
Phosphors. Natron, 2 Proz., 3 Std.		—	—	81	64	40	35½	34	30	15	12½
Kohlens. Natron, 2 Proz., 3 Std.		283	160	130	124	50½	45	42	42	26½	25
Kali		23	19½	16½	10½	8½	8½	8	8	7½	7
Baryt		14	10½	8½	6	5½	5	5	5	5	4½

Analysen:

SiO_2	76·22	74·09	76·39	68·56	74·48	74·69	66·75	74·12	77·07	74·40
Al_2O_3	—	0·40	0·50	1·85	0·50	0·45	1·31	0·50	0·80	0·70
CaO	4·27	5·85	5·50	7·60	7·15	7·85	13·37	8·55	8·10	8·85
K_2O	—	7·32	4·94	2·24	6·64	8·64	15·50	4·86	3·75	4·40
Na_2O	19·51	12·34	12·67	19·75	11·23	8·37	3·07	11·97	10·78	11·65
	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00
Molekülverhältn.:										
$SiO_2:CaO:\{^{Na_2O}_{K_2O}$	17:1:4	11:1:2·6	12·7:1:2	10:1:3	9·5:1:2	8·8:1:1·6	4·5:1:0·8	8:1:1·6	8·8:1:1·5	8:1:1·5

Mylius und Förster (Fresenius, Zsch. analyt. Ch. **31**, 241) sind auf Grund ihrer Untersuchungen zu dem Schlusse gelangt, daß eine Beurteilung von Glasgefäßen zu chemischen Zwecken auf Grund ihrer Zusammensetzung deshalb unmöglich ist, weil sie verschiedenen Typen angehören können, die sich miteinander nicht vergleichen lassen, wie Silikat-, Borat-, Alkalikalk-, Tonerde- und Bleigläser. Es ist dies nur auf Grund vergleichender Prüfungen möglich und F. Förster (ebend. **33**, 381) hat deshalb verschiedene Gläser, die sich bei früheren Versuchen schon als hervorragend gut erwiesen hatten, bezüglich ihres ganzen chemischen Verhaltens untersucht.

Die nachfolgenden Tabellen geben eine Übersicht über die erhaltenen Resultate. Übersicht I enthält die chemische Zusammensetzung der untersuchten Gläser, Übersicht II gibt die Untersuchungsresultate an.

Wie aus den Tabellen zu ersehen ist, gibt es kein Glas, welches sich gegenüber jeder Art chemischer Einwirkung als vollkommen gutes Glas erweist.

Als besonders widerstandsfähig gegen kaltes Wasser haben sich die Gläser 1 bis 9, darunter das Stassche Glas No. 4, gegen heiße Säuren die kalkreichen, alkaliarmen Gläser 3, 4 und 5 erwiesen.

Übersicht I.

Nummer des Glases	K_2O	Na_2O	CaO	ZnO	MnO	Al_2O_3 ($+Fe_2O_3$)	SiO_2	B_2O_3	I II $R_2O:RO:SiO_2$	Zahl der Alkalimoleküle in 100 Mol.
1	—	11·0	—	—	0·05	5·0	71·95	12·0	—	10·8
2	—	9·8	7·0	5·0	0·3	3·5	74·4	—	0·84 : 1 : 6·59	10·0
3	5·8	7·6	10·4	—	—	0·3	75·9	—	0·99 : 1 : 6·81	11·2
4	6·6	6·7	9·5	—	—	0·6	76·6	—	1·05 : 1 : 7·52	11·0
5	6·2	6·4	10·0	—	0·2	0·4	76·8	—	0·95 : 1 : 7·16	10·4
6	7·0	8·3	8·1	—	—	0·3	76·3	—	1·44 : 1 : 8·80	12·7
7	11·8	4·9	7·6	—	0·1	0·5	75·1	—	1·50 : 1 : 9·24	12·8
8	4·3	10·0	7·8	—	—	0·3	77·6	—	1·48 : 1 : 9·28	12·6
9	4·6	10·1	7·7	—	—	0·4	77·2	—	1·54 : 1 : 9·36	13·0
10	—	14·0	7·0	7·0	—	2·5	67·5	2·0	1·06 : 1 : 5·41	14·0
11	0·6	14·3	11·2	—	0·4	2·9	70·6	—	1·18 : 1 : 5·88	14·6
12	14·0	1·0	5·8	—	0·1	0·2	78·9	—	1·59 : 1 : 12·7	10·4
13	1·8	12·9	11·0	—	—	1·3	73·0	—	1·16 : 1 : 6·20	13·8
15	9·7	9·0	6·8	—	Spur	0·4	74·1	—	2·04 : 1 : 10·17	15·4
16	6·7	13·7	7·2	—	0·3	3·2	68·9	—	2·27 : 1 : 8·91	18·6
17	12·7	—	—	PbO 30·0	—	—	57·3	—	1·00 : 1 : 7·10	11·0

Übersicht II.

Laufende Nummer	Nähere Bezeichnung der Gläser	Alkaliabgabe an Wasser, ausgedrückt in Tausendstel Milligramm Na_2O in		Verhältnis der an kaltes und heißes Wasser abgegebenen Alkalimengen	Gewichtsabgabe an doppeltnormale Alkalilösungen in 3 Stunden bei 100° in Milligrammen an		Bei 4stündiger Behandlung mit Wasser von 190° wurden an dieses abgegeben in Milligrammen			Anzahl der Moleküle SiO_2, welche auf 1 Molekül Alkali in Wasser von 190° übergingen
		8 Tagen bei 20°	3 Std. bei 80°		Natronlauge	Sodalösung	im Ganzen	an Alkalien	Menge Na_2O, welche den gelösten Alkalien entspricht	
1	Kalkfreies Natronborosilikat	2·5	2·7	1·1	67·3	23·5	23·7	3·5	3·5	6·0
2	Natronarmes, tonerdehaltiges Zinkkalkglas	2·1	6·3	3·0	39·7	17·6	—	—	—	—
3	Kalkreiches, alkaliarmes Glas	10·7	28·4	2·65	35·4	—	—	—	—	—
4	desgl.	8·9	28·2	3·17	37·5	59·5	17·2	5·6	4·6	2·65
5	desgl.	13·1	26·8	2·05	—	—	—	—	—	—
6	Gutes Kalkalkaliglas	14·0	56	4·00	39·8	76·9	—	—	—	—
7	desgl.	14·5	45	3·10	37·7	79·2	51·3	15·4	11·1	3·35
8	desgl.	14·9	50	3·40	38·5	73·0	—	—	—	—
9	desgl.	17·8	66	3·72	42·4	79·4	67	16·4	14·7	3·57
10	Zinkoxyd und Tonerde enthaltendes Kalknatronglas	16·6	65	3·91	46·5	23·0	34	6·4	6·4	4·42
11	Kalkreiches, tonerdehaltiges Natronglas	27	98	3·63	31·3	40·7	?	7·3	7·3	—
12	Kalkarmes, gutes Kaliglas	—	—	—	—	—	63	16·2	10·7	4·5
13	Kalkreiches Natronglas	—	—	—	—	—	37	8·3	8·3	3·6
15	Alkalireicheres Glas	32	217	6·78	—	—	—	—	—	—
16	Alkalireicheres tonerdehaltiges Natronglas	77	654	8·50	46	45	126	61	52	1·3
17	Bleikristallglas	74	350	4·73	58	51	—	—	—	—

Durch Sodalösung, Ammoniak, Kali- und Natronlauge wird das kalkreiche, tonerdehaltige Natronglas No. 11 am wenigstens angegriffen, während die borsäurehaltigen Gläser durch diese Agentien sehr stark verändert werden.

Gegen Wasserdampf ist das Glas No. 1 am widerstandsfähigsten, daher besonders für Wasserstandsröhren an Dampfkesseln geeignet.

Die besten, zu chemischem Gebrauche in Betracht kommenden Gläser, welche gegenwärtig erzeugt werden, sind das Stassche Glas[1]) No. 4 und das vom glastechnischen Laboratorium in Jena in den Handel gebrachte, borsäurehaltige Jenaer Geräteglas, welches nach dem Urteil von F. Förster (Zsch. anal. Ch. **33**, 396) und F. Kohlrausch (eb. **34**, 592) hinsichtlich seines Verhaltens gegen Wasser noch das Stassche Glas übertrifft und sich außerdem durch große Resistenz gegen plötzliche Temperaturwechsel auszeichnet.

Zur Ermittelung der Wetterbeständigkeit und Widerstandsfähigkeit von Gläsern gegen Wasser und chemische Agentien sind eine Reihe von Methoden angewendet worden.

Soll in rascher Weise festgestellt werden, ob ein Glas als gutes oder schlechtes in Bezug auf Widerstandsfähigkeit zu bezeichnen ist, so führt die von R. Weber herrührende Salzsäureprobe zum Ziele. Das mit Wasser und sodann mit Alkohol gesäuberte Probestück wird den Dünsten rauchender Salzsäure während 24 Stunden ausgesetzt; die Probe befindet sich über einer mit einer Glocke bedeckten Schale, welche die Salzsäure enthält. Auf dem Schalenrande liegen Glasstäbchen, auf denen die Probe ruht. Nach vollendeter Einwirkung läßt man den feuchten Säurehauch in einem staubfreien Raum abdunsten. Je nach der Beschaffenheit des Glases zeigt sich nun bei mangelhaften Gläsern ein starker Beschlag, ein geringerer bei den besseren und nur ein zarter Hauch bei den guten, der bei den besten Sorten fast ganz verschwindet.

R. Kissling (eb. 1898, 321; Chem. Ztg. **19**, 1682) bringt zur Erkennung von fehlerhaft zusammengesetztem Glas die Gläser durch einige Tage in Berührung mit einer titrierten, verdünnten, alkoholischen Natronlösung. Bei schlechten Gläsern macht sich bald eine Ausscheidung von Natronsilikat bemerkbar; gleichzeitig nimmt natürlich auch die Alkalinität der Lösung ab, so daß man durch Zurücktitrieren den Grad der Güte des Glases bestimmen kann.

Eine für Glasgefäße sehr geeignete, qualitative Prüfung auf Widerstandsfähigkeit gegen Wasser wurde von Mylius (Berl. Ber. **22**, 310; Ztsch. anal. Chem. **30**, 247) angegeben. Die Glasgefäße werden zuerst

[1]) Von der Firma E. Leybold in Köln erzeugt.

sorgfältig mit Wasser, dann mit Alkohol, schließlich mit Äther ausgespült und noch vor dem Abdunsten desselben mit einer Eosinlösung behandelt, die man erzeugt, indem man käuflichen Äther durch Schütteln mit Wasser sättigt und in je 100 ccm der Flüssigkeit 0,1 g Jodeosin löst. Man läßt die Lösung 24 Stunden einwirken und spült nach dem Entfernen derselben mit Äther ab. Je nach der Angreifbarkeit ist nun die Oberfläche mit einer mehr oder weniger intensiv gefärbten Schicht bekleidet, die bei sehr schlechten Gläsern matt und kristallinisch aussieht.

Die quantitative Untersuchung der Resistenz einer bestimmten Glassorte wird am einfachsten nach dem von R. Weber und E. Sauer (Berl. Ber. 1892, 70) angewandten Verfahren ausgeführt. Man wählt hierzu von den zu vergleichenden Glassorten Gefäße aus, deren Inhalt, bezw. Innenfläche sich möglichst genau messen oder berechnen läßt, reinigt dieselben durch wiederholtes Ausspülen mit destilliertem Wasser und Alkohol, trocknet sie sorgfältig und ermittelt ihr Gewicht. Hierauf füllt man sie mit soviel destilliertem Wasser, daß in allen Gefäßen eine möglichst gleiche Fläche davon bespült wird, und notiert den Flüssigkeitsstand. Man erhitzt nun auf einem Sandbade oder einer Asbestunterlage zum Sieden, wobei man Sorge trägt, daß alle zu prüfenden Gefäße möglichst gleichmäßig erhitzt werden und daß die verdampfende Flüssigkeit von Zeit zu Zeit durch Nachfüllen ersetzt wird. Nach 3 — 5 Stunden unterbricht man das Kochen, entleert die Gefäße, bestimmt nach völligem Trocknen und Erkalten den Gewichtsverlust und berechnet ihn zum Vergleich auf 100 qcm Oberfläche. Soll die Einwirkung nicht bei Siedehitze geprüft werden, so erhitzt man die mit Wasser gefüllten Glasgefäße in einem Paraffin- oder Luftbade, das man sorgsam auf der bestimmten Temperatur erhält. Obgleich nach diesem Verfahren bei Verwendung von in Glasgefäßen aufbewahrten und daher etwas alkalihaltigem destillierten Wasser keine absolut genauen Zahlenwerte erhalten werden, so liefert es doch brauchbare Vergleichszahlen und hat außerdem den Vorteil rascher und leicht Ausführbarkeit. Die Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Laugen läßt sich in gleicher Weise ermitteln.

Förster und Mylius (Zsch. anal. Ch. **31**, 241) ermitteln die Größe der Angreifbarkeit der Gläser durch Wasser, indem sie die Gefäße zunächst 3 Tage mit völlig reinem, sogenanntem „neutralen“ Wasser von 20° C. behufs Entfernung einer allfälligen Verwitterungsschicht behandeln, die Lösung beseitigen, neuerlich 3 Tage mit neutralem Wasser von 20° C. behandeln und sodann die Menge der in Lösung gegangenen Alkalien mit Hilfe einer $^1/_{1000}$ normalen Jodeosinlösung kolorimetrisch bestimmen. Die Menge des gefundenen Alkalis gibt

einen Maßstab für die größere oder geringere Widerstandsfähigkeit. Das Verfahren liefert sehr genaue Resultate, die Beschaffung des neutralen Wassers und der Jodeosinlösung bietet jedoch soviel Schwierigkeiten, daß die Anwendbarkeit des Verfahrens dadurch sehr beschränkt wird.

Auch die von E. Pfeiffer und F. Kohlrausch (Wiedemanns Ann. **44**, 239 und 257; Berl. Ber. **24**, 3560) angewandte Methode, aus der Änderung des elektrischen Leitungsvermögens, die infolge Abgabe von Glassubstanz an das Wasser erfolgt, die Angreifbarkeit der Gläser zu bestimmen, ist für eine rasche technische Prüfung zu umständlich.

C. Analyse des Glases.

Als Bestandteile der farblosen Glassorten und des grünen Flaschenglases kommen in Betracht: Kieselsäure, Borsäure, Tonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Mangan- und Bleioxyd, ferner seltener Baryt, Zink- und Antimonoxyd. Bei den farbigen und getrübten Gläsern können noch Phosphorsäure, Fluor, Selen, Gold, Silber, die Oxyde des Zinns, Kupfers, Kadmiums, Arsens, Kobalts, Nickels, Chroms, Urans und Sulfide hinzutreten.

Nur in den seltensten Fällen ist man in der Lage, schon von vornherein zu wissen, welche von den angeführten Bestandteilen in dem zu untersuchenden Glase enthalten sind; da sich das Verfahren bei der quantitativen Ermittelung der Bestandteile aber je nach der An- oder Abwesenheit einzelner Körper verschieden gestaltet, so ist in den meisten Fällen eine vorherige qualitative Untersuchung des Glases notwendig.

Qualitative Glasuntersuchung.

1. Ermittelung sämtlicher Bestandteile mit Ausnahme der Kieselsäure, Borsäure und des Fluors. Zur qualitativen Untersuchung schließt man vorteilhaft eine etwas größere Menge (etwa 5 g) des Glases in der später beschriebenen Weise mit reiner Flußsäure und etwas Schwefelsäure auf. Den erhaltenen Abdampfrückstand erwärmt man sodann mit Salzsäure und Wasser und erhält dadurch bei Abwesenheit von Baryt oder größeren Mengen von Blei- und Zinnoxyd eine klare Lösung, die man nach dem gewöhnlichen Analysengange weiter untersucht.

Ist ein Rückstand geblieben, so kann dieser aus Baryt und Bleisulfat, sowie Metazinnsäurehydrat bestehen, und falls er violett oder rötlich gefärbt ist, auch Gold oder Selen enthalten. Er wird abfiltriert und zunächst mit einer konzentrierten Lösung von essigsaurem Ammon gekocht, wodurch das Bleisulfat in Lösung geht. Bleibt ein Rückstand,

so wird er nach dem Abfiltrieren mit Sodalösung gekocht, abfiltriert und nach dem Auswaschen mit Salzsäure behandelt, wodurch das entstandene Baryumkarbonat gelöst wird. Die erhaltenen Lösungen prüft man auf Blei, bezw. auf Baryt; den etwa gebliebenen Rückstand aber behandelt man, wenn seine Farbe auf die Gegenwart von Gold schließen läßt, mit etwas Königswasser und schmilzt ihn nach dem Abfiltrieren zur Prüfung auf Zinn mit Soda und Schwefel; die Schmelze, in Wasser gelöst und mit Salzsäure behandelt, gibt bei Anwesenheit von Zinn eine Fällung von Schwefelzinn.

Zum Nachweis von Selen erwärmt man in einer Platinschale ungefähr 5 g Glas mit Flußsäure auf dem Wasserbade bis zur völligen Zersetzung und bis die Flußsäure abgedampft ist. Den gebliebenen, rötlich gefärbten Rückstand befeuchtet man mit konzentrierter Salpetersäure, verdampft zur Trockne, weicht die Masse mit wenig Wasser auf, filtriert in ein Porzellanschälchen und prüft mit Salzsäure und Zinnchlorür oder Salzsäure und schwefliger Säure auf Selen. Bei Anwesenheit desselben entsteht sofort eine ziegelrote Färbung oder ein deutlicher Niederschlag von Selen.

Soll rasch geprüft werden, ob das vorliegende Glas bleihaltig ist, so schließt man eine Probe mit Flußsäure und Salpetersäure auf, verdampft zur Trockene, löst in wenig Salpetersäure und unter reichlichem Zusatz von Wasser auf und leitet in die stark verdünnte und, wenn nötig, filtrierte Lösung Schwefelwasserstoff. Eine andere, in der Hand des Geübten sehr rasch zum Ziele führende Methode besteht darin, daß man ein kleines Stück des fragliches Glases durch 1—2 Minuten in der Oxydationsflamme des Lötrohres erhitzt. Bleigläser zeigen dann eine mehr oder weniger deutlich geschwärzte, in Regenbogenfarben schillernde Oberfläche.

2. Prüfung auf Kieselsäure, Borsäure und Fluor. Eine Prüfung auf Kieselsäure ist wohl nur in den seltensten Fällen notwendig; sie wird in bekannter Weise ausgeführt.

Zur Ermittlung der Borsäure kann die vom Verfasser ausgearbeitete und erprobte Methode bestens empfohlen werden. Man gießt in eine Platinschale etwas Flußsäure, bringt unter Umrühren mit einem Platindrahte etwa $^1/_2$—1 g des feingeriebenen Glases dazu und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ab. Nach dem Erkalten gibt man einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure dazu, rührt gut um, setzt den Tiegel in ein Drahtdreieck, legt den Deckel des Tiegels so auf, daß ein schmaler Spalt bleibt, und erhitzt nun den Tiegelinhalt vorsichtig mit Hilfe eines Bunsenbrenners mit rosettenförmigem Aufsatz, während man gleichzeitig eine nicht leuchtende Bunsen- oder Spiritusflamme derart knapp über den Tiegel hält, daß die durch den Spalt entweichenden

Dämpfe diese Flamme passieren müssen. Schon nach kurzem Erhitzen tritt bei Gegenwart von Borsäure eine mehr oder weniger lebhafte Grünfärbung der Flamme auf. Die Reaktion ist so empfindlich, daß sich selbst 0,1 Proz. B_2O_3 noch deutlich erkennen läßt. Bei einiger Übung kann der Borsäurenachweis schon gelegentlich der Aufschließung für die qualitative Analyse vorgenommen werden, wenn man dabei in der angeführten Weise verfährt.

Zum Nachweis sehr geringer Borsäuremengen in Gläsern (bis 0,01 Proz.) benutzt Verfasser die von ihm modifizierte Rosenbladtsche Methode. Man schließt etwa 1 g des feingeriebenen Glases durch Abdampfen mit Flußsäure in einem Platintiegel auf dem Wasserbade auf, rührt den Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem dicken Brei an und bringt diesen in ein Probierröhrchen, das mit einem doppeltdurchbohrten, zwei Röhren tragenden Kork verschlossen werden kann. Die eine Röhre aus Glas reicht bis in die Nähe des Bodens des Probierröhrchens, die zweite Röhre ist aus Porzellan[1]) und endigt unmittelbar unter dem Stopfen. Man leitet nun durch den Apparat reines Wasserstoffgas, welches man an der Öffnung der Porzellanröhre entzündet, und erwärmt den Inhalt des Probierröhrchens vorsichtig mit einer Flamme, wodurch anfangs starkes Schäumen und Entwicklung von Fluorwasserstoff stattfindet, welcher die Wasserstoffflamme, die zweckmäßig 2—3 cm lang sein soll, schwach bläulich färbt. Hat nach 1 — 2 Minuten das Schäumen nachgelassen, so erwärmt man etwas stärker und sieht nun nach einiger Zeit eine deutliche Grünfärbung der Wasserstoffflamme, die selbst dann noch wahrzunehmen ist, wenn nur 0,01 Proz. B_2O_3 im Glase enthalten ist, und bei größeren Mengen durch lange Zeit anhält.

Zum Nachweise von Fluor schmilzt man eine Probe des Glases mit der vierfachen Menge kohlensaurem Natronkali, weicht die Masse in Wasser auf, filtriert, engt durch Eindampfen ein und läßt erkalten. Man bringt sodann die Flüssigkeit in eine Platinschale, setzt Salzsäure zu bis zur schwach sauren Reaktion und läßt stehen, bis die Kohlensäure entwichen ist.

Nunmehr übersättigt man mit Ammoniak, filtriert in einen Glaskolben, setzt zu der noch heißen Flüssigkeit Chlorcalciumlösung, verschließt den Kolben und läßt stehen. Setzt sich nach längerer Zeit ein Niederschlag ab, so bringt man diesen auf ein Filter, trocknet ihn und bringt ihn nach Zumischung von fein verteilter Kieselsäure in ein kleines Glaskölbchen, das man mit einem 2 Röhren tragenden Kork

[1]) Verfasser benutzte eine Röhre, wie sie zu Bestimmungen im Roseschen Tiegel dient.

verschließt. Man leitet nun durch die eine bis auf den Boden reichende Röhre einen langsamen Strom trockner Luft und läßt diese durch das zweite, knapp unter dem Korke endigende Röhrchen austreten, das mit einem U-förmigen, an der Biegung zu einer kleinen Kugel erweiterten und wenige Tropfen Wasser enthaltenden Röhrchen verbunden ist. Erhitzt man nun das Kölbchen auf etwa 160° C., so entweicht mit dem Luftstrom Siliciumfluorid, welches dort, wo es mit dem Wasser in Berührung kommt, Flocken von Kieselsäure ausscheidet, die sich sehr deutlich wahrnehmen lassen.

Quantitative Glasanalyse.

Vorbereitung der Substanz zur Analyse. Die Glasprobe braucht behufs vollständiger Aufschließung nicht außerordentlich fein gepulvert zu sein, wie vielfach irrtümlich angegeben wurde. Man verfährt in der einfachsten Weise, indem man das zu untersuchende, eventuell früher abgeschreckte Glas in einer geräumigen, glatten Porzellanschale zerstößt, den Staub durch feine Müllergaze siebt und in einer Achatschale feinreibt, bis keine Körnchen mehr wahrzunehmen sind.

In Fällen, wo es sich weniger um die genaue Ermittlung des Eisengehaltes handelt, kann die Zerkleinerung auch im sogenannten Diamantmörser aus hartem Stahl vorgenommen werden. Man erzeugt zu diesem Zwecke durch Abschrecken des Glases oder mittels eines Hammers entsprechend kleine Bruchstücke und füllt damit den Zylinder des Mörsers bis zu einem Drittel der Höhe an. Man schlägt nun kräftig auf das Pistill, wiederholt dies nach dem Aufrühren der Masse und schüttet diese sodann durch ein entsprechend feines Sieb. Den gebliebenen Rückstand zerkleinert man in gleicher Weise nochmals im Mörser, das abgesiebte Pulver aber reibt man bis zur entsprechenden Feinheit in einer Achatschale. Es ist bei dieser Art der Zerkleinerung nicht zu vermeiden, daß sich dem Glaspulver eine geringe Menge Eisen beimischt, das sich weder durch Anwendung mechanischer noch chemischer Mittel ohne Zersetzung der Glassubstanz entfernen läßt.

Aufschließung. Gewöhnlich genügen zur Glasanalyse zwei Aufschließungen, eine Aufschließung mit Soda für die Bestimmung der Kieselsäure und der übrigen Bestandteile mit Ausnahme der Alkalien und eine Flußsäureaufschließung zur Alkalibestimmung.

In allen Fällen, wo die qualitative Analyse ergeben hat, daß einige Bestandteile in sehr geringer Menge vorhanden sind, arbeitet man rascher und genauer, wenn man die Sodaaufschließung nur zur Bestimmung der Kieselsäure benutzt und neben der für die Alkalien bestimmten Aufschließung noch eine dritte größere Probe (etwa 5 g) des Glases mit Flußsäure aufschließt, in der man die übrigen Bestandteile bestimmt.

1. Analyse bleifreier Alkalikalk- und Tonerdekalkgläser. Zur Untersuchung dieser Gläser sind mindestens zwei Aufschließungen vorzunehmen.

Aufschließung mit Soda. Behufs Aufschließung mit Soda bringt man 1—1,5 g des Glaspulvers in einen geräumigen Platintiegel, gibt ungefähr die vierfache Menge reines, trocknes kohlensaures Natron partieweise dazu und mengt mittels eines starken Platindrahtes oder eines rund abgeschmolzenen Glasstabes gut durch. Hat man mittels eines Pinsels auch die letzten, noch am Glasstabe hängenden Reste in den Tiegel gebracht, so wird dieser mit dem Deckel gut verschlossen, in ein Platin- oder mit vorragenden Spitzen versehenes Porzellandreieck gesetzt und zunächst ganz vorsichtig erhitzt, ohne daß der Tiegel ins Glühen kommt. Nach kurzer Zeit verstärkt man die Flamme so, daß der Tiegel ganz schwach rotglühend wird, und führt allmählich die Flamme so um denselben herum, daß immer nur ein Teil der Tiegelwandung ins Glühen kommt, die Bodenfläche aber nicht erhitzt wird. Ist dadurch der an der Wandung befindliche Teil des Inhaltes ins Schmelzen gekommen, so erhitzt man auch vom Bodeu aus allmählich und verstärkt endlich die Flamme, bis die Masse in ruhigen Fluß gekommen ist, wobei man schließlich durch einige Minuten die Gebläseflamme anwendet. Man entfernt nunmehr den Tiegeldeckel, bringt mittels einer Zange einen verhältnismäßig langen und starken Platindraht, den man am Ende zu einer Schlinge umgebogen hat, in die Schmelze und entfernt die Flamme. Ist der Inhalt so weit erstarrt, daß die Schlinge des Platindrahtes von der Schmelze festgehalten wird, so erhitzt man mit der Gebläseflamme den Tiegel neuerlich und trachtet durch gelindes Ziehen am Platindrahte den Schmelzkuchen aus dem Tiegel herauszuziehen, was nach kurzer Zeit gelingt. Man läßt erkalten und bringt in ein geräumiges Becherglas, in dem man vorher etwa 100 ccm Wasser erwärmt hat, zunächst Deckel und Tiegel. Nach kurzer Zeit sind die daran haftenden Reste der Schmelze aufgeweicht, so daß man beide herausheben und alles noch Anhaftende mit heißem Wasser unter Zuhilfenahme eines Kautschukwischers in das Becherglas spritzen kann[1]). Nun wird der am Platindraht hängende Schmelzkuchen in die Flüssigkeit eingehängt. Ist dieser ebenfalls aufgeweicht, so hebt man den Draht heraus, spült ihn wie Deckel und Tiegel ab und setzt zu der mit einem Uhrglase bedeckten Flüssigkeit nach und nach vorsichtig Salzsäure bis zum Vorwalten. Man erhitzt nun, bis keine Kohlensäure-Entwicklung mehr stattfindet, und verdampft schließlich zur Abschei-

[1]) Hartnäckig festhaftende Teilchen können schließlich mit einigen Tropfen Salzsäure gelöst und zur Hauptflüssigkeit gebracht werden.

dung der Kieselsäure in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne.

Ist man im Besitze einer geräumigen (wenigstens 200 ccm fassenden) Platinschale und zeigt die Farbe der Schmelze nicht größere Mengen von Mangan[1]) an, so kann das Aufweichen der Schmelze und die Zersetzung mit Salzsäure zweckmäßig in der Schale selbst vorgenommen werden; es ist jedoch beim Ansäuern, das man mit Hilfe einer Pipette vornimmt, die Schale mit einem Uhrglase bedeckt zu halten und größte Vorsicht anzuwenden, damit ein Herausspritzen oder Überschäumen verhütet wird.

Ist der Inhalt der Schale so weit abgedampft, daß die Masse breiartig wird, so ist es angezeigt, mit einem Platindrahte oder Glasstabe öfter umzurühren, weil dadurch das Abdampfen wesentlich beschleunigt und die Entstehung größerer Klümpchen, welche schwer austrocknen, verhindert wird. Man setzt das Abdampfen so lange fort, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen, und bringt dann zur völligen Austrocknung und möglichst vollständigen Abscheidung der Kieselsäure die Schale in ein Luftbad, in dem man sie einige Stunden auf 110—120° C. erhitzt. Nach dem Erkalten wird nunmehr die Masse gleichmäßig mit Salzsäure (D. = 1,12) befeuchtet, bei aufgelegtem Platindeckel oder Uhrglase eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, sodann mit ungefähr 20 ccm Salzsäure und 100—150 ccm Wasser versetzt, gut umgerührt und nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade die ausgeschiedene Kieselsäure abfiltriert. Man geht dabei zweckmäßig so vor, daß man zunächst nur die klare Flüssigkeit durch das Filter gießt und die am Boden der Schale abgesetzte Kieselsäure nochmals mit etwas Salzsäure und heißem Wasser dekantiert, ehe man schließlich die gesamte Kieselsäure auf das Filter bringt. Man wäscht diese mit heißem Wasser so lange aus, bis das Waschwasser Silbernitratlösung nicht mehr trübt.

Da nach den Beobachtungen von Linde (Chem. News **60**, 14, 33 und 41. — Zsch. anal. Chem. **29**, 689), Gilbert (Technol. Quaterly **3**, 61. — Zsch. anal. Chem. **29**, 688), Craig (Chem. News **60**, 227), durch einmaliges Abdampfen eine vollständige Abscheidung der Kieselsäure nicht zu erreichen ist und nach eigenen Erfahrungen, sowie den neuerlichen Versuchen von Hillebrand (Journ. Americ. Chem. Soc. 1902, **24**, 362. — Rep. d. Chem.-Ztg. 1902, 130) selbst wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure und Trocknen bei beliebiger Temperatur nicht zum Ziele führt, wenn nicht jedem Abdampfen eine Filtration folgt, so ist es uner-

[1]) Da das Mangan in Form von mangansaurem Natrium in der Schmelze vorhanden ist, so findet beim Zusatz von Salzsäure eine Reduktion unter gleichzeitiger Chlorentwicklung statt, welches die Platingefäße angreift.

läßlich, das erhaltene Filtrat nochmals in gleicher Weise abzudampfen. Um Zeit zu ersparen, empfiehlt es sich, nicht auch das Waschwasser mit einzudampfen, man wechselt vielmehr gleich zu Beginn des Auswaschens das Becherglas, dampft nur das Filtrat nochmals ab und benutzt das Waschwasser zum Auflösen der beim zweiten Eindampfen erhaltenen Masse.

Die hierbei erhaltenen Reste von Kieselsäure werden auf einem besonderen kleinen Filter gesammelt und nach dem Auswaschen, so wie die Hauptmenge, gut getrocknet. Man bringt alsdann zunächst die kleine Menge der Kieselsäure samt dem Filter in einen gewogenen Platintiegel, erhitzt anfangs sehr vorsichtig, später stärker, bis die Filterkohle vollkommen verbrannt ist, gibt hierauf auch die Hauptmenge der Kieselsäure samt dem Filter dazu, erhitzt vorsichtig in gleicher Weise und glüht zum Schlusse auf dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz. Der Tiegel muß im Exsikkator erkalten und bald gewogen werden, da die Kieselsäure sehr hygroskopisch ist[1]).

Die von der Kieselsäure abfiltrierte Flüssigkeit wird zunächst mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure behufs Oxydation des Eisenoxyduls erwärmt, sodann, falls nicht wägbare Mengen von Manganoxydul[2]) vorhanden sind, mit etwas Salmiaklösung und möglichst kohlensäurefreiem Ammoniak in geringem Überschusse versetzt und kurze Zeit zum Kochen erhitzt, wodurch Eisenoxyd und Tonerde gefällt werden. Den Niederschlag filtriert man ab und bringt ihn nach dem Auswaschen noch feucht in einen gewogenen Platintiegel, in dem man ihn glüht und wägt, in dem Filtrate aber fällt man mittels Ammons und oxalsauren Ammons den Kalk, wobei man kurze Zeit kocht und 6—8 Stunden absitzen läßt, ehe man den oxalsauren Kalk abfiltriert und als Calciumoxyd wägt (vgl. auch S. 411 über Trennung von Kalk und Magnesia).

Aus dem Filtrate scheidet man schließlich die Magnesia mittels Ammoniaks und phosphorsauren Natrons ab und bringt nach 24stündigem Stehen den entstandenen Niederschlag von phosphorsaurer Ammonmagnesia aufs Filter. Nach dem Auswaschen mit ammoniakalischem Wasser wird er getrocknet, bis zu konstantem Gewicht geglüht und als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

Sollte, was bei grünem oder braunem Flaschenglase der Fall ist, die Menge des Eisenoxyds so groß sein, daß eine Trennung desselben

[1]) Bei genauen Analysen prüft man die gewogene Kieselsäure durch Abdampfen mit reiner Flußsäure auf ihre Reinheit; wäre der Rückstand irgendwie bedeutend, so müßte er mit Salzsäure oder durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat in Lösung gebracht und näher bestimmt werden.

[2]) Man erkennt einen größeren Mangangehalt schon an der dunkelgrünen Farbe der Schmelze und der wäßrigen Lösung.

von der Tonerde nötig wird, so schließt man den gewogenen Tonerde-Eisenoxyd-Niederschlag mit saurem, schwefelsaurem Kalium auf, löst die Schmelze im Wasser, bestimmt nach Reduktion mit Zink in bekannter Weise durch Titration mit Chamäleonlösung das Eisenoxyd (vgl. S. 384) und findet aus der Differenz die Tonerde.

Sind in einem Glase geringe Mengen von Antimonoxyd, Eisenoxyd oder Manganoxydul zu ermitteln, so bestimmt man diese oder auch sämtliche Basen mit Ausnahme der Alkalien in einer gesonderten Probe, indem man etwa 5 g Glas mit Flußsäure und Schwefelsäure aufschließt. Ist nur Eisenoxyd allein zu bestimmen, dann wird dasselbe in der erhaltenen schwefelsauren Lösung mittels Zink reduziert und mit Chamäleonlösung titriert; sind auch die anderen Oxyde zu bestimmen, dann wird bei der Aufschließung die überschüssige Schwefelsäure durch Abdampfen entfernt und der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst. Aus dieser Lösung scheidet man zunächst das Antimonoxyd mittels Schwefelwasserstoff ab, entfernt aus dem Filtrat durch Kochen den überschüssigen Schwefelwasserstoff, oxydiert mit etwas Salpetersäure, neutralisiert mit Natriumkarbonat und fällt Tonerde und Eisenoxyd mittels Natriumacetat. Im Filtrate kann sodann das Mangan mittels Brom und in weiterer Folge auch Kalk und Magnesia abgeschieden und bestimmt werden.

Statt mit essigsaurem Natron kann die Trennung des Manganoxyduls von der Tonerde und dem Eisenoxyd auch so vorgenommen werden, daß man die durch Salpetersäure oxydierte Lösung mit einer relativ großen Menge Salmiaklösung versetzt, Tonerde und Eisenoxyd mit Ammoniak fällt, den abfiltrierten Niederschlag wieder in Salzsäure löst und nochmals in gleicher Weise fällt, aus den vereinigten und konzentrierten Filtraten aber das Mangan mittels Schwefelammonium vom Kalk und der Magnesia trennt.

Aufschließung mit Flußsäure. Man bringt 1—2 g des gepulverten Glases in eine geräumige Platinschale, durchfeuchtet es mit etwas Wasser, gießt vorsichtig vollkommen reine Flußsäure dazu und rührt mit Hilfe eines starken, umgebogenen Platindrahtes das Ganze gut durcheinander, wobei starke Erwärmung eintritt. Sodann bedeckt man die Schale mit einem flachgewölbten Platindeckel, erwärmt durch einige Stunden auf dem Wasserbade oder läßt über Nacht stehen und verdampft nach erfolgter Zersetzung auf dem Wasserbade zur Trockne. Die erhaltenen Fluoride rührt man nun mit etwas Wasser und verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) zu einem dünnen Brei an, verdampft zunächst auf dem Wasserbade und erhitzt sodann auf einer Unterlage aus Asbestpappe mittels eines Bunsenbrenners, der mit einem rosettenförmigen Aufsatz versehen ist, zuerst allmählich, später stärker, so daß die

Schwefelsäure abraucht. Zur Vermeidung von Substanzverlusten, die während dieser Zersetzung der Fluoride mit Schwefelsäure dadurch entstehen können, daß infolge der entweichenden Fluorwasserstoff- und Siliciumfluorwasserstoffdämpfe ein Spritzen des Schaleninhaltes eintritt, ist es nötig, die Schale, sobald sich ein Spritzen bemerkbar macht, mit einem Platindeckel zu bedecken und so lange bedeckt zu halten, bis dichte Schwefelsäuredämpfe entweichen. Man entfernt sodann die Flamme, erhitzt mit derselben von oben den auf der Schale liegenden Deckel, bis keine Dämpfe mehr von demselben abgehen, entfernt nun den Deckel und dampft den Schaleninhalt völlig ab, so daß schließlich der Boden der Schale zum dunklen Glühen kommt. Nach dem Erkalten durchfeuchtet man die Sulfate mit konzentrierter Salzsäure, fügt heißes Wasser hinzu und erwärmt bei wieder aufgelegtem Deckel, bis vollständige Lösung erfolgt ist.

Die kochend heiße, verdünnte Lösung versetzt man nun zur Abscheidung der Schwefelsäure mit heißer Chlorbaryumlösung, solange ein Niederschlag entsteht, dann zur Entfernung des Eisenoxyds, der Tonerde, des Kalks und überschüssigen Chlorbaryums, ohne vorher abzufiltrieren, mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon in geringem Überschuß. Hat sich der entstandene Niederschlag abgesetzt, so überzeugt man sich zunächst durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak und kohlensauren Ammons von der vollständigen Ausfällung, filtriert dann ab, wäscht aus, verdampft das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne, erhitzt den Rückstand vorsichtig, ohne daß die Schale ins Glühen kommt, zur Verjagung der Ammonsalze und löst hierauf in Wasser. Zur Entfernung etwa vorhandener Magnesia kocht man die Lösung sodann mit etwas reiner Kalkmilch, scheidet aus der abfiltrierten Lösung Kalk und einen kleinen Rest von Baryt durch Ammon, kohlensaures Ammon und eine Spur oxalsauren Ammons ab, filtriert und verdampft das Filtrat in einem gewogenen Platinschälchen zur Trockne. Die erhaltenen Chloride werden schließlich bis zur vollständigen Entfernung der Ammonsalze vorsichtig erhitzt, ganz schwach geglüht und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen.

Zur Trennung des Kalis vom Natron löst man die Chloride in wenig Wasser und scheidet nach Zusatz von Platinchlorid in bekannter Weise das Kali als Kaliumplatinchlorid (S. 525 ff.) ab. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag von Kaliumplatinchlorid kann entweder durch Reduktion im Wasserstoffstrome in Platin übergeführt und als solches gewogen werden, oder man trocknet ihn im Filter, wäscht ihn mittels heißen Wassers in ein gewogenes Platinschälchen, verdampft zur Trockne, trocknet bei 130° C. im Luftbade und bestimmt das Gewicht des Kaliumplatinchlorids. Die in einem, wie im anderen Falle

berechnete Menge des Chlorkaliums vom Gesamtgewicht der Chloride abgezogen, gibt das Gewicht des vorhandenen Chlornatriums.

In etwas weniger genauer, aber sehr rascher Weise läßt sich die Menge der Kalis und Natrons bestimmen, wenn man in der mit etwas Salpetersäure und 5 ccm gesättigter Eisenalaunlösung versetzten wäßrigen Lösung der Alkalichloride durch Titrierung mit Silbernitrat- und Rhodanammoniumlösung nach Volhard (S. 115) den Chlorgehalt bestimmt und daraus die Menge des Chlorkaliums und Chlornatriums berechnet.

Ein von M. Müller (Post, Chem.-techn. Anal. 1890, II, 100) sowie Appert und Henrivaux (Verre et Verrerie 1894, p. 65) angegebenes Verfahren der Alkalibestimmung in Gläsern, das sehr rasch zum Ziele führt, ist folgendes: 1 g des fein gepulverten Glases wird nacheinander zweimal mit der 8fachen Menge Fluorammonium abgedampft, hierauf bis zur schwachen Rotglut erhitzt, nach dem Erkalten mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, vorsichtig abgedampft und bis zur Zerlegung der sauren Salze geglüht. Die Sulfate werden mit Wasser aufgenommen und, ohne zu filtrieren, mit 2 g reinem, pulverförmigem Ätzbaryt versetzt, worauf man $^1/_2$ Stunde absitzen läßt und sodann den aus $BaSO_4$, AlO_3H_3 und FeO_3H_3 bestehenden Niederschlag abfiltriert. Im Filtrat fällt man durch Einleiten von Kohlensäure und darauffolgendes 10 Minuten langes Kochen den Überschuß von Baryt, Kalk und Magnesia und filtriert. Die mit Salzsäure angesäuerte, abfiltrierte Lösung verdampft man zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser, entfernt die letzten Reste von Baryt, Kalk und Magnesia mit etwas kohlensaurem Ammon, verdampft das die Alkalichloride enthaltende Filtrat, glüht schwach und wägt dieselben.

Ein Bestandteil des Glases, der nach Appert und Henrivaux, Knapp (Sprechsaal 1895, 466), sowie nach eigenen Erfahrungen in vielen Gläsern, besonders in den mittels Sulfat erschmolzenen, vorkommt, ist Natriumsulfat. Zur Ermittelung desselben schließt man 1—2 g Glas mit schwefelsäurefreier Soda auf, scheidet die Kieselsäure ab und bestimmt im Filtrate die Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbaryum.

2. Analyse der Bleigläser. Entsprechend der Einteilung der Bleigläser kann es sich um die Analyse kalkhaltiger (Halbkristall-) oder kalkfreier (Bleikristall-) Gläser handeln.

Halbkristallgläser. Bei der Analyse dieser blei- und kalkhaltigen Gläser werden ebenfalls zwei Aufschließungen vorgenommen: Die eine mit Flußsäure und Schwefelsäure zur Alkalibestimmung, die zweite mit Soda zur Bestimmung der übrigen Basen und der Kieselsäure.

Die Flußsäureaufschließung wird in der angegebenen Weise ausgeführt, der nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure gebliebene Rückstand mit Salzsäure und Wasser erwärmt, der ungelöst gebliebene Teil des

Bleisulfates abfiltriert und mit dem Filtrate genau so, wie bei den bleifreien Gläsern, verfahren. Zur Überzeugung, ob die Aufschließung mit Flußsäure und Schwefelsäure eine vollkommene gewesen ist, erscheint es rätlich, das abfiltrierte Bleisulfat mit einer Lösung von essigsaurem Ammon zu erwärmen, wodurch bei gelungener Aufschließung vollkommen klare Lösung erfolgen muß.

Die Aufschließung mit kohlensaurem Natron unterscheidet sich nicht von der bei bleifreien Gläsern üblichen Methode; eine Gefahr für den Platintiegel ist, wenn man während des Schmelzens nicht durch einen groben Verstoß eine Reduktion herbeiführt, selbst bei sehr bleireichen Gläsern nicht vorhanden[1]). Da Bleigläser weit leichter schmelzbar und deshalb auch leichter aufschließbar sind als bleifreie, so ist beim Aufschließen ein Erhitzen mit der Gebläseflamme meist entbehrlich. Die erhaltene Schmelze wird, nachdem sie in der bereits geschilderten Art mit Wasser aufgeweicht wurde, mit Salpetersäure oder aber mit Salzsäure zersetzt und die Kieselsäure daraus durch Abdampfen abgeschieden. Die Anwendung von Salpetersäure hat wohl den Vorteil, daß die Entstehung von schwerlöslichem Bleichlorid vermieden wird und das durch Fällung mit Schwefelwasserstoff aus dem Filtrate abgeschiedene Schwefelblei direkt im Wasserstoffstrom geglüht und gewogen werden kann, verhindert aber, wenn sie in etwas größerer Menge angewendet wird, die vollständige Ausfällung des Schwefelbleis. Es erscheint deshalb nach eigenen Erfahrungen vorteilhafter, Salzsäure anzuwenden, wobei allerdings zu beachten ist, daß behufs vollständiger Trennung der Kieselsäure von dem ausgeschiedenen, schwerlöslichen Bleichlorid möglichst heiß filtriert, die Kieselsäure einige Mal mit heißem Wasser dekantiert und mit heißem Wasser gewaschen werden muß. Es gelingt so leicht, ohne Anwendung großer Flüssigkeitsmassen, die Kieselsäure vollständig vom Bleichlorid zu trennen. Auch hier ist zweimaliges Abdampfen und Abscheiden der Kieselsäure nötig (s. S. 659).

Aus dem von der Kieselsäure getrennten Filtrate, welches nicht zu viel freie Säure enthalten darf, wird sodann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Blei als Schwefelblei abgeschieden; sollte sich schon vor dem Behandeln mit Schwefelwasserstoff aus der salzsauren Lösung Bleichlorid in Form von Nadeln am Boden des Becherglases abgesetzt haben, so ist es zweckmäßig, unter Umrühren die Flüssigkeit bis zur Auflösung des Chlorbleis zu erwärmen, durch Einstellen in

---

[1]) Auch der vielfach empfohlene Zusatz von etwas Kalisalpeter ist nach meinen Erfahrungen völlig überflüssig; er verursacht während des Schmelzens nur ein lästiges Schäumen des Tiegelinhaltes und macht eine Zersetzung der Schmelze mit Salzsäure in Platingefäßen unmöglich.

kaltes Wasser rasch bis auf Handwärme abzukühlen und, noch ehe eine neue Ausscheidung von Bleichlorid erfolgen kann, Schwefelwasserstoff einzuleiten.

Das abfiltrierte und gut gewaschene Schwefelblei kann, wenn es aus salpetersaurer Lösung gefällt wurde, nach vorausgegangenem Glühen im Wasserstoffstrom direkt als solches gewogen werden; es erscheint aber zumeist zweckmäßiger, dasselbe ebenso wie das aus salzsaurer Lösung abgeschiedene und etwas Chlorblei enthaltende in Salpetersäure zu lösen und in schwefelsaures Bleioxyd überzuführen. Man spritzt zu diesem Zwecke das noch feuchte Bleisulfid in ein Becherglas, versetzt mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 und erwärmt allmählich, bis das Bleisulfid gelöst ist und nur noch Schwefelteilchen in der Flüssigkeit schwimmen. Nun wird in eine Porzellanschale filtriert, das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt und eingedampft, bis die Schwefelsäure abzurauchen beginnt, worauf man mit Wasser verdünnt und das Bleisulfat in bekannter Weise abfiltriert. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird es in einen Porzellantiegel gebracht, in welchem man vorher das noch Reste von Schwefelblei enthaltende Filter bei Luftzutritt verbrannt und den gebliebenen Rückstand mit Salpetersäure und einem Tröpfchen Schwefelsäure eingedampft hatte, darin geglüht und gewogen.

Die Abscheidung und Bestimmung der übrigen Basen wird in der von Schwefelblei abfiltrierten Lösung vorgenommen, indem man zuerst durch Erhitzen den gelösten Schwefelwasserstoff entfernt und sodann nach dem bei den bleifreien Gläsern angegebenen Verfahren vorgeht.

Bleikristallglas. Die Untersuchung von Bleikristallgläsern kann so wie die der Halbkristallgläser vorgenommen werden, man kommt jedoch rascher zum Ziele, wenn man in folgender Art verfährt:

Eine Aufschließung nimmt man mit kohlensaurem Natron vor und bestimmt darin die Kieselsäure, eine zweite Aufschließung macht man mit Flußsäure und Schwefelsäure für die Alkalibestimmung, und eine dritte Aufschließung mit Flußsäure und Salpetersäure verwendet man zur Bestimmung des Bleioxyds, der Tonerde, Eisenoxyds (Manganoxyduls) und der etwa vorhandenen geringen Menge von Kalk und Magnesia. Die ersten beiden Aufschließungen werden nach dem bei den Halbkristallgläsern angegebenen Verfahren ausgeführt; zur Aufschließung mit Flußsäure und Salpetersäure versetzt man in einer Platinschale 1—2 g des Glases mit Flußsäure und verdampft nach längerem Digerieren auf dem Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand übergießt man mit konzentrierter Salpetersäure, verdampft abermals zur Trockne, nimmt mit Salpetersäure und heißem Wasser auf und erhält nun, falls die Aufschließung gelungen, eine klare Lösung. Zur Abscheidung des Bleies versetzt man dieselbe mit überschüssiger Schwefelsäure, verdampft, bis

diese zur Hälfte abgeraucht ist, läßt erkalten, verdünnt mit Wasser und filtriert das schwefelsaure Bleioxyd ab, das man zuerst mit schwefelsäurehaltigem Wasser und hierauf mit Alkohol auswäscht, glüht und wägt. Im Filtrate, das man nicht mit dem alkoholischen Waschwasser vermischt hat, bestimmt man nun wie gewöhnlich die übrigen Basen, ausgenommen die Alkalien.

Selbstverständlich kann man bei entsprechender Erfahrung die Anwendung der Salpetersäure beim Aufschließen umgehen und dasselbe direkt mit Flußsäure und Schwefelsäure vornehmen mit der Vorsicht, daß man etwas mehr Schwefelsäure anwendet und diese nicht vollständig abraucht; nur darf dann kein Zweifel bezüglich der vollkommenen Aufschließung bestehen.

Für den Fall, daß keine Magnesia im Glase enthalten ist, kann auch die separate Aufschließung für die Ermittelung der Alkalien entfallen, weil diese sich dann in einfacher Weise neben den übrigen Basen bestimmen lassen; es ist dann aber jedenfalls nach erfolgter Abscheidung des Bleies im Filtrate zunächst der Überschuß an Schwefelsäure durch Abdampfen zu entfernen, ehe man an die Bestimmung der übrigen Bestandteile geht.

3. Analyse borsäurehaltiger Gläser. Gewöhnlich wird die Borsäure in Gläsern nicht direkt, sondern aus der Differenz bestimmt, da die Bestimmungsmethoden ziemlich umständlich sind. Hönig und Spitz (Zsch. anal. Ch. 1903, 100) bestimmen die Borsäure in Silikaten auf volumetrischem Wege. Die feingeriebene Substanz wird durch Schmelzen mit Kaliumnatriumkarbonat aufgeschlossen. Man laugt die Schmelze mit Wasser aus, fügt eine dem angewandten Alkalikarbonat mindestens äquivalente Menge eines Ammonsalzes hinzu und kocht die Lösung längere Zeit. Dann setzt man zur Fällung der letzten Reste der Kieselsäure ammoniakalische Zinkoxydlösung hinzu, erwärmt nochmals bis zum Verschwinden des Ammoniaks, filtriert und wäscht aus. Die Lösung wird auf ein möglichst geringes Volumen eingedampft, in ein Kölbchen gespült und nach Zusatz von Methylorange mit einem kleinen Überschuß von $^1/_2$ Normal-Salzsäure 10 bis 15 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird der Kühler mit Wasser in das Kölbchen ausgespült und nach neuerlichem Zusatz von Methylorange der Überschuß der Salzsäure durch Lauge weggenommen. In der neutralisierten Lösung erfolgt nun die Bestimmung der Borsäure genau wie bei den Boraten (S. 638).

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Borsäure schmilzt man eine gewogene Probe des Glases mit der vierfachen Menge reinen Kaliumkarbonats, weicht die Masse mit heißem Wasser (eventuell unter Zusatz von etwas Alkohol, falls die Lösung von mangansaurem Kali grün ge-

färbt ist) auf, filtriert und wäscht den Rückstand mit heißem Wasser aus. Die Lösung, welche kieselsaures, borsaures und kohlensaures Kali neben Kaliumaluminat enthält, versetzt man nunmehr mit Salzsäure, bis sie nahezu neutralisiert ist, scheidet hierauf in der bei der Analyse fluorhaltiger Gläser näher beschriebenen Weise durch kohlensaures Ammon und Zinkoxydammon die Kieselsäure und Tonerde ab und bestimmt in dem mit Flußsäure übersättigten Filtrate das Bor als Borfluorkalium.

Mit Rücksicht darauf, daß die Gegenwart von Borsäure die Trennung vieler Metalloxyde erschwert, ist es zweckmäßig, auch bei der Analyse borsäurehaltiger Gläser drei getrennte Aufschließungen vorzunehmen. Eine Partie wird mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen und zur Bestimmung der Kieselsäure, sowie etwa vorhandener durch Schwefelwasserstoff fällbarer Metalloxyde benutzt, eine zweite, mit Flußsäure und Schwefelsäure aufgeschlossene Partie ist für die Ermittelung der Alkalien bestimmt und ein dritter, ebenfalls mit Flußsäure und Schwefelsäure aufgeschlossener Teil dient, da sich beim Aufschließen die Borsäure als Borfluorid verflüchtigt, zur Bestimmung der übrigen Oxyde. Ergibt sich die Notwendigkeit, dieselben in der mit Soda aufgeschlossenen Partie bestimmen zu müssen, dann ist zunächst die Borsäure daraus zu entfernen. Es gelingt dies nach Jannasch (Zsch. anorg. Ch. **12**, 208; Zsch. anal. Ch. **36**, 283) vollständig, wenn man die behufs Kieselsäureabscheidung zur Trockne gebrachte Masse 3—4 mal mit Methylalkohol abdampft, den man vorher mit Chlorwasserstoff gesättigt hat.

Bei Abwesenheit von Magnesia ist eine gesonderte Aufschließung für die Bestimmung der Alkalien überflüssig; diese lassen sich dann leicht in der Flußsäure-Aufschließung neben den anderen Oxyden ermitteln.

4. Analyse fluorhaltiger Gläser. Die Bestimmung der Alkalien wird in der mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure bewirkten Aufschließung in gewöhnlicher Weise vorgenommen. Die Ermittelung der übrigen Basen, des Fluors und der Kieselsäure ist jedoch mit Schwierigkeiten verbunden, weil beim Eindampfen einer fluorhaltigen Lösung mit Salzsäure behufs Abscheidung der Kieselsäure eine Verflüchtigung von Siliciumfluorid stattfinden würde. Man verfährt deshalb zur Abscheidung und Bestimmung dieser Bestandteile in nachstehender, in den analytischen Handbüchern von Fresenius, 6. Aufl. I, S. 648, und Friedheim, S. 305, genauer beschriebenen Weise:

Man schmilzt eine Probe des feingeriebenen Glases andauernd mit kohlensaurem Kali, eventuell bei fluorreichen Gläsern nach Zusatz der $2^1/_2$fachen Menge reiner, geglühter und genau gewogener Kieselsäure, kocht die Schmelze in einem Platingefäß mit Wasser aus und filtriert

den Rückstand ab. Aus der Lösung scheidet man durch längeres Kochen mit Ammoniumkarbonat Kieselsäure und Tonerde ab, filtriert und entfernt hierauf aus dem Filtrate mittels Zinkoxydammons die letzten Reste von Kieselsäure, die man gesondert abfiltriert. Zur Bestimmung des Fluors wird die erhaltene Lösung, welche alles Fluor als Fluorkalium und daneben kohlensaures Kalium enthält, mit so viel Chlorwasserstoffsäure versetzt, daß $^1/_3$ des kohlensauren Kalis unzersetzt bleibt, und hierauf Chlorcalciumlösung hinzugefügt, wodurch ein aus Calciumkarbonat und Fluorcalcium bestehender Niederschlag sich bildet, den man nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen schwach glüht, zur Entfernung des kohlensauren Calciums mit verdünnter Essigsäure behandelt, zur Trockne abdampft, mit Wasser versetzt, filtriert und nach dem Auswaschen trocknet, glüht und wägt. Aus dem Gewicht des erhaltenen Fluorcalciums ergibt sich die Menge des im Glase vorhandenen Fluors.

Zur Bestimmung der Kieselsäure und der Metalloxyde wird zunächst der durch Zinkoxydammon erhaltene Niederschlag in Salpetersäure gelöst, durch Eindampfen zur Trockne daraus die Kieselsäure abgeschieden, abfiltriert und nach dem Auswaschen geglüht und gewogen. Der beim Auslaugen der Schmelze gebliebene Rückstand und der durch Ammoniumkarbonat erhaltene Niederschlag werden nach dem Trocknen vom Filter entfernt und nachdem dieses bei schwacher Glühhitze verbrannt ist, mit der Filterasche zusammen in Salzsäure gelöst. Aus der Lösung wird zunächst die Kieselsäure abgeschieden, deren Gewicht zu der bereits gefundenen Menge zu addieren ist, und sodann die Bestimmung vorhandener Metalloxyde vorgenommen.

In rascherer Weise kann man die Gewichtsmenge der vorhandenen Metalloxyde finden, wenn man eine Partie des Glases mit Flußsäure und Schwefelsäure aufschließt und die Bestimmung der Basen in dieser Lösung ausführt.

5. Analyse phosphorsäurehaltiger Gläser. Ein Phosphorsäuregehalt des Glases, wie er bei Milchgläsern vorkommt, bedingt eine Abänderung des gewöhnlichen Analysenganges, da nicht nur auf die Bestimmung der Phosphorsäure Bedacht genommen werden muß, sondern auch weil die Ermittelung der Alkalien und der vorhandenen Metalloxyde erst dann vorgenommen werden kann, wenn aus den betreffenden Lösungen die Phosphorsäure entfernt worden ist.

Die Bestimmung der Phosphorsäure wird in einer mittels Flußsäure und Schwefelsäure aufgeschlossenen Probe ausgeführt, wobei man jedoch das Erhitzen nicht bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen steigern, sondern wegen der Gefahr einer Verflüchtigung von Phosphorsäure nur so lange fortsetzen darf, bis alles Fluor als Siliciumfluorid

und Fluorwasserstoff entwichen ist. Den Rückstand nimmt man mit Salpetersäure auf, verdünnt, filtriert und bestimmt im Filtrate die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode.

Zur Alkalibestimmung wird eine Probe mit Flußsäure und Schwefelsäure aufgeschlossen, die erhaltene salzsaure Lösung jedoch zur Abscheidung der Phosphorsäure mit Eisenchlorid und sodann mit essigsaurem Ammon versetzt und gekocht, wodurch alle Phosphorsäure als basisch phosphorsaures Eisenoxyd gefällt wird. Man filtriert und behandelt hierauf das Filtrat zur Trennung der Alkalien von den übrigen Metalloxyden und Entfernung der Schwefelsäure in bekannter Weise.

Die Kieselsäure wird in dem durch kohlensaures Natron aufgeschlossenen Teile durch Zersetzen und Eindampfen mit Salpetersäure abgeschieden; im Filtrate wird dann, falls nicht Bleioxyd oder andere durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalloxyde vorhanden sind, welche früher entfernt werden müssen, die Phosphorsäure durch essigsaures Blei und Bleikarbonat oder durch salpetersaures Silber und Silberkarbonat nach den bekannten Arbeitsweisen abgeschieden und nach dem Abfiltrieren des Niederschlages der Überschuß der Fällungsmittel im Filtrate durch Schwefelwasserstoff bezw. durch Salzsäure entfernt. Die phosphorsäurefreie Lösung wird dann in bekannter Weise weiter untersucht.

Es ist hierbei zu beachten, daß die abgeschiedene Kieselsäure stets kleine Mengen von Phosphorsäure enthält, deren Entfernung bis auf einen kleinen Rest nur möglich ist, wenn man die abfiltrierte und ausgewaschene Kieselsäure längere Zeit mit wässerigem Ammoniak behandelt; da hierbei auch etwas Kieselsäure gelöst wird, so dampft man die ammoniakalische Lösung unter Zusatz von etwas Salpetersäure ein, löst in Wasser und etwas Salpetersäure und filtriert die ausgeschiedene Kieselsäure ab, die man mit der Hauptmenge vereinigt.

6. Analyse von Farbgläsern. Der große Unterschied in der chemischen Zusammensetzung farbiger Gläser bedingt auch Unterschiede in dem Verfahren, welches bei der quantitativen Analyse derselben einzuschlagen ist. Die Ausführung der Untersuchung, insbesondere die Art und Zahl der nötigen Aufschließungen und des allgemeinen Analysenganges hängt zum Teil von den vorhandenen Färbemitteln, hauptsächlich aber von der Art des Glases ab, ob bleifreies oder Bleiglas, Borat- oder Phosphatglas u. s. w. vorliegt. Man wählt daher unter den bei diesen Gläsern beschriebenen Arbeitsweisen die passende aus.

Was die Aufschließung betrifft, ist zu bemerken, daß das Schmelzen von Farbgläsern mit kohlensaurem Natron behufs Aufschließung ganz unbesorgt in Platintiegeln vorgenommen werden kann, auch wenn das Glas leicht reduzierbare Metalloxyde, wie Zinnoxyd, Antimonoxyd, Bleioxyd enthält, da bei Anwendung einer oxydierenden Flamme keine Re-

duktion zu befürchten ist. Bezüglich der Aufschließung mit Flußsäure und Schwefelsäure muß berücksichtigt werden, daß bei Gegenwart von Zinnoxyd und Bleioxyd sich der Abdampfrückstand weder in Salzsäure noch in Salpetersäure klar lösen kann; andererseits wird es in Fällen, wo durch Schwefelwasserstoff fällbare Metallverbindungen im Glase enthalten sind, zumeist notwendig werden, diese Oxyde aus der zur Alkaliermittelung bestimmten Lösung zunächst durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zu entfernen, ehe die weitere Behandlung der Flüssigkeit nach den üblichen, bereits beschriebenen Verfahren platzgreifen kann. Es wird dies immer geschehen müssen, wenn sich die betreffenden Metalloxyde durch die später anzuwendenden Fällungsmittel (Ammoniumkarbonat und Kalkmilch) nicht aus der Lösung entfernen lassen; ebenso wird sich unter solchen Umständen bisweilen die Notwendigkeit ergeben, auch noch eine Fällung mit Schwefelammonium vorzunehmen.

Die Abscheidung der Kieselsäure erfolgt in bekannter Weise; ob dabei Salz- oder Salpetersäure anzuwenden ist, hängt natürlich von der Art der vorhandenen Metalloxyde ab; bei Gegenwart von Zinn- oder Antimonoxyd ist Salpetersäure nicht anwendbar, weil dadurch Metazinnsäurehydrat und Antimonsäure gebildet werden, die der Kieselsäure beigemengt bleiben würden. Die Trennung und Bestimmung der Metalloxyde im Filtrate erfolgt nach dem gewöhnlichen Analysengange und bietet meist keine Schwierigkeiten. Sind sehr geringe Mengen färbender Bestandteile zu bestimmen (z. B. Gold in Rubingläsern), so ermittelt man diese nicht im Filtrate von der Kieselsäure, sondern verwendet dazu eine gesonderte Aufschließung von mindestens 5 g Glas mit Flußsäure.

Bei antimonhaltigen Gläsern ist es schwer, die Kieselsäure vollkommen vom Antimonoxyd zu trennen, selbst wenn man dieselbe wiederholt mit konzentrierter Salzsäure unter Zusatz von Weinsäure auskocht. Mehrfache Versuche haben ergeben, daß sich dieses Ziel in nachstehender, allerdings umständlicher Art erreichen läßt:

Man schließt eine Probe des entsprechend feingepulverten Glases mit der 4—5 fachen Menge kohlensauren Natriums auf, erweicht die Schmelze in üblicher Weise in einem Becherglase oder einer Porzellanschale mit heißem Wasser und dampft nach der Zersetzung mit Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne ab. Man setzt nunmehr Salzsäure und Wasser zu, erwärmt durch 30 Minuten bei aufgelegtem Uhrglase auf dem Wasserbade und filtriert die Kieselsäure ab. Das Filtrat wird in gleicher Weise nochmals abgedampft, um die letzten Reste der Kieselsäure abzuscheiden, welche man zur Hauptmenge filtriert und auswäscht.

Die noch feuchte, unreine Kieselsäure wird nunmehr vom Filter in eine Platinschale gespritzt und, nachdem man die auf dem Filter ge-

bliebenen Reste durch Aufgießen von etwas heißer Sodalösung und Nachwaschen mit heißem Wasser ebenfalls in die Schale gebracht hat, mit so viel reiner 8 proz. Sodalösung versetzt, daß auf je $^1/_{10}$ g Kieselsäure ungefähr 18—20 ccm Sodalösung kommen. Man kocht, bis die Kieselsäure vollkommen gelöst ist, säuert mittels einer Pipette bei aufgelegtem Uhrglase mit Salzsäure an, erwärmt, bis keine Kohlensäureentwickelung mehr stattfindet, scheidet sodann durch zweimaliges Eindampfen die Kieselsäure ab, die nunmehr rein ist, während sich die früher beigemengten geringen Mengen von Antimonoxyd bezw. auch Bleioxyd als Chloride in der Lösung vorfinden und daraus mittels Schwefelwasserstoff abgeschieden werden können.

7. Analyse von Glas- und Metallemailen und Schmelzfarben. Dem Glas im weiteren Sinne des Wortes gehören auch die verschiedenen Emaile, welche zum Schutz oder zur Dekoration von Metallen sowie zur Verzierung von Glasgefäßen dienen und die zur Dekoration von Glas- und Tonwaren dienenden Schmelzfarben an. Die große Mannigfaltigkeit in der chemischen Zusammensetzung dieser glasähnlichen Materialien macht es zwar unmöglich, eine genaue Anleitung zur Untersuchung derselben zu geben, die qualitative Untersuchung und die nachstehenden Bemerkungen dürften aber den in einzelnen Fällen einzuschlagenden Weg erkennen lassen.

Die Gold-, Silber- und Kupferemaile, welche im Handel in Form flacher Scheiben vorkommen, sind mehr oder weniger leicht schmelzbare und zumeist borsäurehaltige Bleikristallgläser von verschiedener Farbe. Die opaken Emaile sind zumeist durch Arsentrioxyd oder Zinnoxyd getrübt. Die Untersuchung dieser Metallemaile wird daher so wie die der Farbgläser, bezw. Borat- und Bleikristallgläser durchgeführt.

Die Eisenemaile sind gewöhnlich bleifreie, aber borsäure- und oft auch fluorhaltige glasige Massen. Der auf Eisenblech- oder Eisengußwaren aufgeschmolzene Emailüberzug besteht fast immer aus zwei Schichten, dem unteren bläulich-grauen Grundemail nnd dem darüberliegenden durch Zinnoxyd getrübten weißen oder farbigen eigentlichen Email. Die quantitative Analyse wird daher nur dann Erfolg haben, wenn sie gesondert zur Untersuchung kommen können. Man wird dabei die bei borsäure- bezw. fluorhaltigen Gläsern übliche Untersuchungsmethode anwenden.

Soll ermittelt werden, ob das Email eines Kochgeschirrs bleihaltig ist, so befeuchtet man ein Stückchen Filtrierpapier mit reiner Flußsäure, legt dasselbe auf das Email auf und läßt einige Minuten liegen. Hierauf spült man das Papier und die auf dem Email haftende breiartige Masse in ein Platinschälchen, verdünnt mit Wasser und prüft mit Schwefelwasserstoff auf Blei.

Die opaken oder transparenten Glasemaile, welche bei der Dekoration von Glaswaren in dicker, pastoser Lage aufgetragen und dann eingebrannt werden, kommen im Handel gewöhnlich pulverförmig, selten in Stücken vor; sie bestehen aus bleireichen, zum Teil auch borsäurehaltigen Glassorten, die sehr leicht schmelzen und im pulverförmigen Zustande schon durch verdünnte Salz- oder Salpetersäure vollkommen zersetzt werden. Ihre Untersuchung wird dadurch wesentlich vereinfacht.

Die zur Dekoration von Glas- und Tonwaren dienenden Schmelzfarben (auch Glas- oder Porzellanfarben genannt), welche im Gegensatz zu den Emailen nur in verhältnismäßig dünner Lage auf die Glas- oder Tongegenstände aufgetragen werden, bestehen zumeist aus einem feuerbeständigen Farbkörper und einem innig damit gemischten leicht schmelzbaren Glas, dem sog. Fluß. Da dieser blei- oder borsäurereiche Fluß durch Säuren stets zersetzlich ist, während der Farbkörper zumeist nicht angegriffen wird, so erleichtert dies wesentlich die Untersuchung der Schmelzfarben. Eine Aufschließung mit Soda ist dabei stets überflüssig und schon mit Rücksicht auf den gefährdeten Platintiegel zu vermeiden.

Die Mörtelindustrie.

Von

Dr. **Carl Schoch,**
Dozent an der Königl. Techn. Hochschule Berlin.

Die Grundstoffe für die Mörtelindustrie finden sich in der Natur wesentlich als Verbindungen des Calciums, und zwar einerseits mit Kohlensäure als kohlensaurer Kalk, sogenannter Kalkstein, und andererseits als schwefelsaurer Kalk, der Gips. Außer diesen beiden Grundstoffen sind zunächst noch zu nennen die kohlensaure Magnesia in Form der dolomitischen Gesteine und in zweiter Linie die Puzzolanen, sowohl natürliche wie künstliche. Diese Puzzolanen vermögen nicht für sich allein einen Mörtel zu bilden; sie werden vielmehr nur als Hydraulefaktoren dem gebrannten und dann trocken abgelöschten Kalke zugesetzt.

Für die künstlichen Mörtelsubstanzen, als deren vornehmster Repräsentant der künstliche Portlandzement zu nennen ist, die also künstlich durch Zusammenverarbeiten zweier verschiedener Materialien hergestellt werden, kommt dann noch der Ton in Betracht.

I. Kalk.

A. Kalkstein.

Nach ihrem Gehalt an Ton teilt man die Kalksteine ein in Materialien für

Luftkalk oder Weißkalk,
eigentlichen hydraulischen Kalk und
Romanzement,

welcher letzterer sich bei Benetzung mit Wasser nicht mehr von selbst löscht, sondern künstlich und maschinell zerkleinert resp. gepulvert werden muß.

Außer tonigen Anteilen (Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd) finden sich ferner noch in fast allen Kalksteinen als akzessorische Bestandteile Magnesia, und zwar gewöhnlich als kohlensaure Magnesia,

organische Substanz (Bitumen und Kohle) und Feuchtigkeit, ferner noch Schwefelkies, Alkalien und seltener Phosphorsäure und Manganoxydul.

Für gewöhnlich sind diese Substanzen nur in ganz geringen Mengen resp. Spuren vertreten. Doch finden sich auch Kalksteine mit bis zu mehreren Prozent Schwefelkies vor, sowie solche mit fast 2 Proz. Kohle[1]). In noch stärkeren Mengen kann kohlensaure Magnesia vertreten sein, welche zugleich die Härte und das spez. Gewicht des betreffenden dolomitischen Gesteins merklich erhöht.

1. Vorprüfungen.

a) Bestimmung des Gehaltes an kohlensaurem Kalk. Diese ist eine volumetrische und erfolgt in der Weise, daß der fein gepulverte Kalkstein in einem geschlossenen Glasgefäße mittels Salzsäure zersetzt und die entwickelte Kohlensäure in einer Meßröhre aufgefangen wird. Während hierbei kleinere Mengen von kohlensaurer Magnesia naturgemäß nicht unterschieden werden können, lassen sich größere Mengen, schon über 4—5 Proz. $MgCO_3$, sofort mit Leichtigkeit am Apparate (Calcimeter) erkennen. Kohlensaure Magnesia entbindet bei der Zersetzung mittels Salzsäure ihre Kohlensäure weitaus schwerer und langsamer als kohlensaurer Kalk. Findet man also nach der sofortigen ersten Ablesung an der Meßröhre noch eine sukzessiv eintretende weitere Vermehrung des Gasvolumens, so deutet das mit unfehlbarer Sicherheit auf einen Gehalt an Magnesia über 3 Proz.

Als empfehlenswerte Calcimeter sind drei Apparate zu nennen:

a) Der Apparat nach Lunge und Marchlewski, welcher ohne jegliche Tabellen arbeitet und bereits im Allgemeinen Teil beschrieben ist, vergl. hierzu S. 171;

b) der Apparat nach Scheibler-Dietrich;

c) der Apparat nach Baur-Cramer, in der vom Verf. modifizierten Form.

Die Einrichtung und Handhabung der beiden letzteren Apparate ist die folgende:

Der Apparat nach Scheibler-Dietrich (Fig. 130) besteht aus zwei Röhren, welche durch einen dickwandigen Gummischlauch miteinander in Verbindung stehen, und von denen die eine *a* mit einer Teilung von 0 bis 200 versehen ist. Diese letztere Röhre ist unbeweglich in zwei Haltern festgeklemmt, die erstere *b* an einer Gleitstange auf und ab beweglich: sie dient zum Ausgleich der Sperrflüssigkeit in den

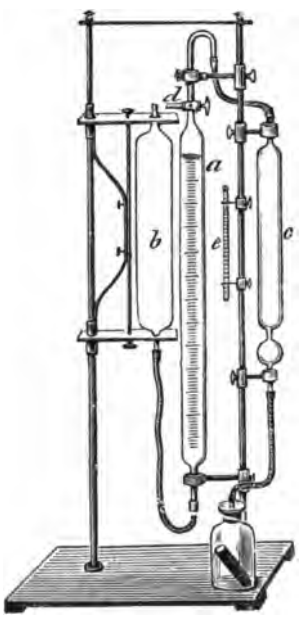
[1]) Ein vom Verf. untersuchter Kalkstein aus dem Königreiche Sachsen (Berggießhübel) zeigte zwischen 1—2 Proz. Anthrazit, dasselbe ein Kalkstein aus Venezuela (Süd-Amerika).

Röhren, als welche mit 1 Proz. Borsäure abgekochtes Wasser dient. Die Meßröhre *a* ist an ihrem oberen Ende zusammengezogen und mit einem Dreiwegehahn *d* versehen, der einerseits die Verbindung nach außen, andererseits mittels des Systems *c* diejenige zum Entwicklungsgefäß bewirkt.

Da die Teilung der Röhre von 0—200 geht, so ist jedesmal die doppelte Menge Substanz von der abzuwägen, die auf der nachstehenden Tabelle verzeichnet ist. In gleicher Weise ist demgemäß das gefundene Resultat zu halbieren.

Nachdem der Apparat auf seine Dichtigkeit geprüft ist, indem man alle Öffnungen schließt und durch Herunterlassen der Ausgleichsröhre *b* die Sperrflüssigkeit etwas zum Sinken bringt, worauf sie auf konstantem Niveau stehen bleiben muß, wird der eigentliche Versuch in folgender Weise durchgeführt.

Fig. 130.



Man bestimmt Barometer- und Thermometerstand und ermittelt darnach auf der folgenden Tabelle die abzuwägende Menge der zu untersuchenden Substanz.

Z. B.: Bei 12° C. und 765 mm Druck ist $2 \times 0{,}4250 = 0{,}8500$ g Substanz abzuwägen. Die Substanz wird in das Entwicklungsgefäß eingegeben und ferner werden in ein Säureglăschen 5 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,124 eingefüllt. Dann schließt man den Gummistopfen des Entwicklungsgefäßes, stellt die Sperrflüssigkeit auf Null ein und stellt mittels des Hahnes *d* die Verbindung zwischen Entwicklungsgefäß und Meßröhre *a* her. Darauf läßt man durch Neigen des Entwicklungsgefäßes die Säure zur Substanz treten und gleicht je nach dem Sinken der Sperrflüssigkeit mittels Herunterlassen der Röhre *b* das Niveau in beiden Röhren aus. Nach vollständiger Beendigung der Entwicklung läßt man 3 Minuten abkühlen, stellt genau auf gleiches Niveau ein und liest schließlich an der Meßröhre den Stand der Sperrflüssigkeit ab. Nach Division mit 2 ergeben sich direkt die Prozente an kohlensaurem Kalk.

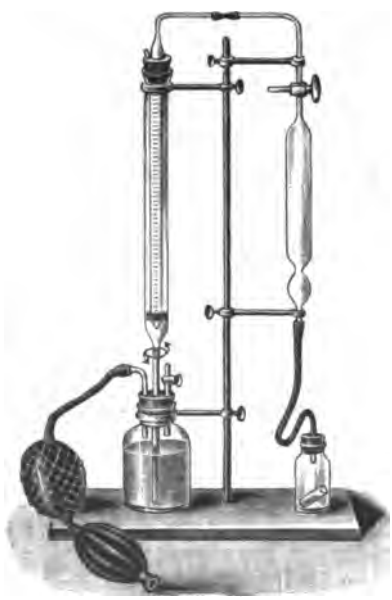
Indessen ist ein Teil Kohlensäure durch die gebildete Chlorcalciumlauge wieder resorbiert worden — wieviel, kann man nur durch jedesmalige direkte Versuche an dem betreffenden Apparate ermitteln! —; dieser Absorptionskoeffizient ist dann jedesmal noch hinzuzuaddieren.

Tabelle für die Gewichte der

wenn ein Kubikzentimeter Kohlensäure ein Prozent kohlensauren Kalk anzeigen s.

Temp. nach Celsius	Millimeter												
	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744
10°	0·4033	0·4044	0·4055	0·4067	0·4078	0·4090	0·4101	0·4112	0·4124	0·4135	0·4146	0·4158	0·417
11°	0·4015	0·4026	0·4038	0·4049	0·4060	0·4072	0·4083	0·4094	0·4106	0·4117	0·4128	0·4140	0·415
12°	0·3997	0·4008	0·4020	0·4031	0·4042	0·4054	0·4065	0·4076	0·4087	0·4099	0·4110	0·4121	0·413
13°	0·3979	0·3991	0·4002	0·4013	0·4024	0·4036	0·4047	0·4058	0·4069	0·4080	0·4092	0·4103	0·411
14°	0·3961	0·3973	0·3984	0·3995	0·4006	0·4017	0·4029	0·4040	0·4051	0·4062	0·4074	0·4085	0·409
15°	0·3943	0·3954	0·3965	0·3977	0·3988	0·3999	0·4010	0·4021	0·4032	0·4044	0·4055	0·4066	0·407
16°	0·3925	0·3936	0·3947	0·3958	0·3969	0·3980	0·3992	0·4002	0·4014	0·4025	0·4036	0·4047	0·405
17°	0·3906	0·3918	0·3929	0·3940	0·3951	0·3962	0·3973	0·3984	0·3995	0·4006	0·4017	0·4023	0·403
18°	0·3888	0·3899	0·3910	0·3921	0·3932	0·3943	0·3954	0·3965	0·3976	0·3987	0·3998	0·4009	0·402
19°	0·3869	0·3880	0·3891	0·3902	0·3913	0·3924	0·3935	0·3946	0·3957	0·3968	0·3979	0·3990	0·401
20°	0·3850	0·3861	0·3872	0·3883	0·3894	0·3905	0·3916	0·3927	0·3938	0·3949	0·3960	0·3971	0·398
21°	0·3831	0·3842	0·3853	0·3864	0·3875	0·3886	0·3897	0·3908	0·3919	0·3929	0·3940	0·3951	0·396
22°	0·3812	0·3823	0·3834	0·3844	0·3855	0·3866	0·3877	0·3888	0·3899	0·3910	0·3921	0·3932	0·394
23°	0·3792	0·3803	0·3814	0·3825	0·3836	0·3847	0·3857	0·3868	0·3879	0·3890	0·3901	0·3912	0·392
24°	0·3772	0·3783	0·3794	0·3805	0·3816	0·3826	0·3837	0·3848	0·3859	0·3870	0·3881	0·3891	0·390
25°	0·3752	0·3763	0·3774	0·3785	0·3796	0·3806	0·3817	0·3828	0·3839	0·3850	0·3860	0·3871	0·388

Fig. 131.



Der Apparat Baur-Cramer (Fig. 131) hat mannigfache Wandlungen durchgemacht. Er wurde zunächst von Cramer-Berlin wesentlich verbessert, erhielt auch von diesem als Sperrflüssigkeit Petroleum, da die von Baur mitgegebene Sperrflüssigkeit Kohlensäure absorbierte. Bei den Versuchen damit im Laboratorium des Verfassers zeigte es sich aber, daß auch Petroleum Kohlensäure absorbiert. So wurde denn zum Wasser zurückgegriffen, das mit Borsäure abgekocht und mit Lackmus schwach gefärbt war. Auch die Einrichtung des gelochten Säurekölbchens erwies sich als unpraktisch, da auch die Reinigung desselben nicht ganz einfach war. Der Apparat wurde vielmehr wieder dem Scheibler-Dietrich näher gebracht.

zu untersuchenden Substanz,
bei 720—770 mm Barometerstand und den Temperaturen von 10—25 Grad Celsius.

Millimeter													Temp. nach Celsius
746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	
0·4180	0·4192	0·4203	0·4214	0·4226	0·4237	0·4248	0·4260	0·4271	0·4282	0·4294	0·4305	0·4317	10°
0·4162	0·4173	0·4185	0·4196	0·4207	0·4219	0·4230	0·4241	0·4253	0·4264	0·4275	0·4286	0·4298	11°
0·4144	0·4155	0·4166	0·4177	0·4189	0·4200	0·4211	0·4222	0·4234	0·4245	0·4256	0·4267	0·4279	12°
0·4125	0·4137	0·4148	0·4159	0·4170	0·4182	0·4193	0·4204	0·4215	0·4227	0·4238	0·4249	0·4260	13°
0·4107	0·4118	0·4130	0·4141	0·4152	0·4163	0·4175	0·4186	0·4197	0·4208	0·4220	0·4231	0·4241	14°
0·4088	0·4099	0·4110	0·4122	0·4133	0·4144	0·4155	0·4166	0·4177	0·4188	0·4200	0·4211	0·4222	15°
0·4069	0·4081	0·4092	0·4103	0·4114	0·4125	0·4136	0·4147	0·4158	0·4169	0·4181	0·4192	0·4203	16°
0·4050	0·4061	0·4072	0·4083	0·4095	0·4106	0·4117	0·4128	0·4139	0·4150	0·4161	0·4172	0·4183	17°
0·4031	0·4042	0·4053	0·4064	0·4075	0·4086	0·4097	0·4108	0·4120	0·4131	0·4142	0·4153	0·4164	18°
0·4012	0·4023	0·4034	0·4045	0·4056	0·4067	0·4078	0·4089	0·4100	0·4111	0·4122	0·4133	0·4144	19°
0·3993	0·4004	0·4015	0·4025	0·4036	0·4047	0·4058	0·4069	0·4080	0·4091	0·4102	0·4113	0·4124	20°
0·3973	0·3984	0·3995	0·4006	0·4017	0·4028	0·4039	0·4050	0·4061	0·4072	0·4082	0·4093	0·4104	21°
0·3953	0·3964	0·3975	0·3986	0·3997	0·4008	0·4019	0·4030	0·4041	0·4052	0·4062	0·4073	0·4084	22°
0·3933	0·3944	0·3955	0·3966	0·3977	0·3988	0·3998	0·4009	0·4020	0·4031	0·4042	0·4053	0·4064	23°
0·3913	0·3924	0·3935	0·3945	0·3956	0·3967	0·3978	0·3989	0·3999	0·4010	0·4021	0·4032	0·4043	24°
0·3893	0·3904	0·3914	0·3925	0·3936	0·3947	0·3958	0·3968	0·3979	0·3990	0·4001	0·4012	0·4022	25°

Der Unterschied ist nur, daß nicht 2 Röhren nebeneinander stehen, sondern daß die Meßröhre sich innerhalb der Ausgleichsröhre befindet, übrigens das einzige, was von dem ursprünglichen Baur-Apparat nachgeblieben ist. Die Teilung geht beliebig von 0—100 oder speziell für Zementfabriken von 50—100. Statt beim Arbeiten wie bei dem vorstehenden Apparat die Ausgleichsröhre herunterlassen zu müssen, öffnet man nur den Abflußhahn am unteren Ende der äußeren (Ausgleichs-) Röhre und läßt entsprechend dem Sinken des Wassers in der inneren Meßröhre an Wasser so viel ausfließen, daß die Niveaus in beiden Röhren gleichstehen[1]).

b) Zur titrimetrischen Bestimmung des in einem Kalkstein enthaltenen kohlensauren resp. Ätzkalkes wägt man 1 g der Substanz in ein Kölbchen, übergießt mit etwas Wasser und läßt langsam 25 ccm N.-Salzsäure (vgl. S. 102 ff.) zufließen, indem man als Indikator Cochenillelösung benutzt. Vor gänzlicher Rücktitrierung mittels Halbnormalammon oder N.-Natronlauge kocht man eben einmal kurz auf, um alle Kohlensäure auszutreiben und titriert erst dann vollständig aus, nachdem man

[1]) Bei den Wasserapparaten *b* und *c* muß man die Röhren innerlich sorgfältig mittels heißer Sodalösung und dann mittels konzentrierter Schwefelsäure von Fettteilchen befreien, da sonst Tropfen an den Wandungen hängen bleiben.

zuvor hat erkalten lassen[1]). Die verbrauchten Kubikzentimeter N.-Salzsäure hat man nur mit 5 resp. mit 2,8 zu multiplizieren, um den Gehalt der untersuchten Substanz an kohlensaurem Kalk resp. an Ätzkalk zu finden.

Führt ein Kalkstein größere oder schwankende Mengen von Magnesia, so kann man die titrimetrische Kalk- und Magnesiabestimmung nebeneinander technisch durchaus befriedigend nach Newberry ausführen[2]). Das Verfahren gründet sich auf die Tatsachen, daß Magnesiahydrat im Wasser hinreichend löslich ist, um Phenolphtalein zu färben, und daß die Magnesia beim Kochen in verdünnter Lösung durch Natron vollständig niedergeschlagen und vom Kalk getrennt wird. Man wägt 0,5 g des zu untersuchenden Kalksteins ab und bringt ihn in einen Erlenmeyerkolben von ungefähr 500 ccm Inhalt, der mit Gummistopfen und einer dünnwandigen Glasröhre von etwa 75 cm Länge, die als Kühler dienen soll, versehen ist. Aus der Bürette läßt man 60 ccm $^1/_5$ N.-Säure einfließen, setzt den Kühler auf und kocht gelinde, damit keine Dämpfe aus der Röhre entweichen, ungefähr 2 Minuten lang. Jetzt spült man die Röhre mit einigen Tropfen Wasser aus, entfernt den Kühler und kühlt die Lösung durch Einsetzen des Kolbens in kaltes Wasser vollkommen ab. Sobald die Lösung kalt ist, fügt man 5—6 Tropfen Phenolphtaleinlösung hinzu (1 g in 200 ccm Alkohol) und titriert mit $^1/_5$ N.-Lösung zurück, bis zu schwacher Rosafärbung. Es ist von Wichtigkeit, daß man den Punkt erkennt, wo sich eine leichte Rosafarbe durch die Lösung verbreitet, wenn diese auch nach einigen Sekunden wieder verschwindet. Setzt man nämlich Alkali bis zu dauernder und starker Rötung zu, so fällt die Kalkbestimmung zu niedrig aus. Das gebrauchte Volumen Säure sei „erste Säure“ und die beim Zurücktitrieren benutzte Menge Alkali „erstes Alkali“ genannt.

Wenn man mit Materialien zu tun hat, die nur unbedeutende Mengen Magnesia enthalten, so ist das Verfahren hier vollendet und die Rechnung ist einfach:

$$a \text{ ccm Säure} - b \text{ ccm Alkali} \times 2 \times 0{,}56 = \% \text{ Ca O}.$$

In diesem Falle ist das Abkühlen der Lösung unnötig, und eine dauernde Farbe erscheint im Moment der Neutralisation. Um die Magnesia zu bestimmen, arbeitet man, wie folgt, weiter: Die neutrale Lösung gießt man in eine große Probierröhre, 30 cm lang und von $2^1/_2$ cm innerem Durchmesser, an der durch eine Marke ein Volumen von 100 ccm angezeichnet ist. Man erhitzt bis zum Sieden, setzt nach

---

[1]) Bei Anwendung von Methylorange als Indikator wird sofort in der Kälte zurücktitriert. G. L.

[2]) Vergl. hierzu Tonindustrie-Ztg. 1903, S. 833 ff.

und nach kubikzentimeterweise $^1/_5$ N.-Natronlösung zu und kocht einen Augenblick nach jedem Zusatz, bis eine tiefrote Färbung nach längerem Kochen nicht mehr verschwindet. Nach einiger Übung kann dieser Punkt leicht bis auf $^1/_2$ ccm genau erkannt werden. Die der neutralen Lösung zugesetzte Natronmenge wird „zweites Alkali" genannt. Man verdünnt nun bis auf 100 ccm, kocht einen Moment und stellt die Röhre bei Seite, damit der Niederschlag sich absetzt. Ist dies geschehen, so nimmt man mit einer Pipette 50 ccm der klaren Lösung heraus und titriert mit $^1/_5$ N.-Säure bis zur Farblosigkeit zurück. Die zur Neutralisation gebrauchte Menge Säure wird mit 2 multipliziert und als „zweite Säure" notiert. Die Rechnung ist, wie folgt:

$$\text{Zweites Alkali} - \text{zweite Säure} \times 2 \times 0{,}40 = \%\ \text{Mg O}.$$

$$\text{Erste Säure} - (\text{erstes Alkali} + \text{zweites Alkali} - \text{zweite Säure}) \times 2 \times 0{,}56 = \%\ \text{Ca O}.$$

Der Alkaliüberschuß beim Fällen der Magnesia sollte nicht über 1 ccm betragen; die „zweite Säure" darf also nicht mehr als 1 ccm sein, sonst reißt das Magnesiahydrat Kalkhydrat mit nieder.

Die Methode gibt leicht zu hohe Magnesia- und daher niedrigere Kalkwerte. Dies rührt z. T. von der Bildung von Calciumkarbonat her, infolge der Wirkung der atmosphärischen Kohlensäure auf das Kalkhydrat während des Ausscheidens der Magnesia. Durch den Gebrauch einer großen Probierröhre, wie oben beschrieben, wird diese Fehlerquelle fast beseitigt. Zu wenig Kalk findet man ferner, wenn dieser in dem zu untersuchenden Kalkstein so gebunden ist, z. B. an Feldspat, daß er von verdünnter Säure nicht gelöst wird. Diesen Nachteil haben alle alkalimetrischen Methoden; aber auch im Calcimeter findet man so gebundenen Kalk nicht. Beim Kalkstein kommen bemerkenswerte Mengen unlöslichen Kalkes nur sehr selten vor.

Viel lösliche Tonerde und Eisenoxyd verschleiern gewissermaßen die Endreaktion bei der ersten und zweiten Titrierung. Beim Niederschlagen von Tonerde durch Natron erscheint aber die rote Farbe erst nach vollkommener Ausscheidung des Hydrats. Bei der Analyse wird deshalb die gefundene Menge Magnesia nicht durch die vorhandene lösliche Tonerde vermehrt.

Die vorstehende Methode ist nach Versuchen des Tonindustrie-Laboratoriums für die reineren Materialien recht gut brauchbar. Weniger genau sind die Werte bei mergelartigen Materialien. Dies rührt nicht allein daher, daß ein kleiner Teil des Kalkes, nämlich der in Silikaten gebundene, von der verdünnten Salzsäure nicht gelöst wird. Sehr störend wirkt bei der zweiten Titration mit Natronlauge die große Menge des Niederschlages bezw. unlöslicher Bestandteile, weil deshalb der End-

punkt der Reaktion schwieriger zu erkennen ist. Die Färbung muß unzweifelhaft tiefrot sein. Bei Kalken mit viel Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd wird das Flüssigkeitsvolumen größer als 100 ccm. Es empfiehlt sich, bei diesen Materialien gleich ein größeres Messgefäß zu benutzen.

c) Hat man mittels Calcimeters oder durch Titrieren gefunden, daß ein Kalkstein einen erheblicheren Gehalt an Ton hat, so ist es ratsam, auch diesen tonigen Anteil wenigstens technisch-analytisch festzustellen. Zu diesem Zwecke wägt man 2 g des gepulverten Kalksteins (also Mergels) in eine halbkugelförmige Porzellanschale von ca. 14—15 cm Durchmesser ein, füllt zur Hälfte mit destilliertem Wasser und gibt ca. 10 ccm Salzsäure hinzu. Nachdem man die Schale mit einem Uhrglas bedeckt hat, erhitzt man dieselbe und läßt die Flüssigkeit etwa 10 Minuten kochen. Alsdann fällt man mit einem geringen Überschuß von Ammoniak die etwa gelösten Sesquioxyde (Al_2O_3 und Fe_2O_3), filtriert in ein glattes Filter und wäscht nur unvollkommen aus, etwa 3—4mal. Das Filter nebst Niederschlag wird ganz schwach getrocknet und der Niederschlag durch vorsichtiges Abtupfen vom Filter losgelöst und dann im Platintiegel bei ganz dunkler Rotglut scharf getrocknet. Resultate recht befriedigend, innerhalb $^1/_4$ Proz. liegend, Zeitdauer ca. $1^1/_2$ bis 2 Stunden.

2. Vollständige Analyse.

Für die vollständige Analyse kommen folgende Bestandteile im Kalkstein in Betracht: Glühverlust (Wasser, Kohlensäure und Bitumen), Silikate und zwar zusammen Kieselsäure + Tonerde + Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und Schwefelsäure. Ferner ist unter Umständen eine Trennung von Wasser und Kohlensäure erwünscht, während bei den reineren Kalksteinen, d. h. solchen mit ca. 4—5 Proz. Gesamtsilikat, eine Trennung der einzelnen Bestandteile Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd überflüssig ist. Eine derartig weitergehende Trennung ist nur bei Kalksteinen mit mehr als 5 Proz. Gesamtsilikat geboten und wird für hydraulische Kalke sehr oft verlangt. Diese ganz eingehende Analyse kommt noch später beim Zement und Ton zur Besprechung.

Für die oben angesetzten Untersuchungen beschafft man sich zunächst wieder und zwar möglichst persönlich an Ort und Stelle ein gutes Durchschnittsmuster. Der Laie vermag nur in den seltensten Fällen wirklich passende Proben zu entnehmen. — Zu diesem Zwecke läßt man im Bruche zunächst das zu Tage anstehende Gestein, welches meist verwittert ist, abschlagen und wählt aus dem darunter resp. dahinter befindlichen Material eine nicht zu kleine Probe aus. Soll das Material auch auf Grubenfeuchtigkeit untersucht werden, so muß es unbedingt sofort luftdicht in einem Glasgefäß verschlossen werden.

Die Grubenfeuchtigkeit muß dann auch möglichst bald bestimmt werden. Man wägt dazu ca. 100 g des Materials ab und bringt diese in eine weite Glasröhre hinein, durch welche man zunächst mittels Wasserstrahlgebläses trockne Luft von gewöhnlicher Temperatur hindurchsaugt. Man ermittelt damit die eigentliche Grubenfeuchtigkeit. Erst wenn diese bei wiederholten Wägungen konstant bleibt, geht man dazu über, auch die Feuchtigkeit des lufttrocknen Steines zu bestimmen, indem man das Material nunmehr in einen Trockenschrank (sehr empfehlenswert ist der mit Porzellan ausgekleidete Trockenschrank von Thörner) bringt und ca. 2 Stunden lang bei 105° C. trocknet. Kommt es nicht darauf an, den Trockenverlust zu ermitteln, so kann das Trocknen des Materials auch ganz einfach auf einer eisernen Platte vor sich gehen.

Fig. 132.

Von der gut getrockneten Substanz wägt man 2 g in einen Platintiegel hinein und ermittelt durch Glühen derselben den Gesamtglühverlust an Wasser, Kohlensäure und Bitumen. Die Bunsenflamme wird dabei erst nach und nach, etwa im Laufe von 15 Minuten, bis zu voller Höhe aufgeschraubt und zunächst das Glühen weitere 15 Minuten auf voller Flamme fortgesetzt. Darnach wird der Tiegel auf ein Gasgebläse oder ebensogut auf eine Barthelsche Benzingebläselampe gebracht und das Glühen nochmals 30 Minuten vervollständigt. Nach dieser Zeit kann man absolut sicher sein, daß auch die letzte Spur von Kohlensäure ausgetrieben ist. Man läßt erkalten und wägt nach etwa 10 bis 15 Minuten. Länger soll man nicht damit warten, da die vorliegenden Materialien sehr hygroskopisch sind. Die geglühte Substanz wird aus dem Tiegel in eine geräumige Porzellanschale gebracht, mit wenig Wasser übergossen und sofort mit Salzsäure zersetzt.

Will man die einzelnen Komponenten des Gesamtglühverlustes direkt ermitteln, so hat man zunächst den Wassergehalt in der Weise zu bestimmen, daß man 10 g der Substanz mit 200 g Bleiperoxyd mischt, in einem schwer schmelzbaren Kaliglasrohr durch Erhitzen zersetzt und unter Durchleiten von getrockneter Luft das ausgetriebene Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumröhrchen auffängt und somit direkt bestimmt.

Die Prüfung auf Kohlensäure geschieht am einfachsten mittels des Mohrschen Apparates, Fig. 132. Er besteht aus einem kleinen Kölbchen von ca. 75 ccm Fassungsvermögen. Durch den doppelt durchbohrten Gummistopfen geht einerseits ein Trichterrohr mit Quetschhahn und andererseits ein Chlorcalciumröhrchen. Man wägt 1 g Substanz in

das Kölbchen ein, bedeckt mit wenig Wasser, füllt den Trichter mit 10 ccm Salzsäure und wägt das Ganze. Hierauf läßt man vorsichtig die Säure zur Substanz treten, bis diese völlig zersetzt ist, und treibt den letzten Rest von Kohlensäure durch gelindes Anwärmen des Apparates (nicht über 75° C.!) am besten auf dem Wasserbade aus. Nach genügender Abkühlung wägt man zurück: der gefundene Gewichtsverlust ergibt direkt den Gehalt an vorhanden gewesener Kohlensäure.

Leider ist diese Bestimmung ziemlich ungenau. Die Fehler betragen selten weniger als $^1/_2$ Proz. Man wird deshalb die Prüfung auf Kohlensäure zweckmäßiger zugleich mit der Wasserbestimmung vornehmen, indem man noch einen Kaliapparat mit Kalilauge 1 : 3 vorlegt und diesen vor und nach dem Versuche wägt[1]).

Die Untersuchung der im Platintiegel geglühten und dann in der Porzellanschale zersetzten Substanz wird in folgender Weise fortgeführt.

a) Unzersetztes (Ton und Sand), Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd. Der Inhalt der bis zur Hälfte mit destilliertem Wasser aufgefüllten Porzellanschale (von ca. 500 ccm Inhalt) wird zum Kochen erhitzt und noch auf dem Feuer mit Ammoniak versetzt, bis zur deutlich alkalischen Reaktion. Hiernach wird die Schale sofort von der Flamme genommen und der Inhalt einmal umgerührt, worauf sich die gebildeten Niederschläge sehr rasch absetzen werden. Sie werden ohne Dekantieren in einen Literkolben abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen, bis jede Spur von Chlorammonium beseitigt ist (Prüfung mit Silbernitrat!). Nach vollständigem Auswaschen wird das Filter mitsamt den Niederschlägen sofort noch feucht in einem Platintiegel eingeäschert und etwa 10 Minuten auf voller Bunsenflamme geglüht.

Der Literkolben mit der Filterflüssigkeit wird nach gehöriger Abkühlung bis zur Marke aufgefüllt, die Flüssigkeit durch tüchtiges Umschütteln gehörig gemischt und dann zu je zweimal 500 ccm herauspipettiert. Der eine Teil dient zur Prüfung auf Kalk und Magnesia, der andere zur Ermittelung der Schwefelsäure.

b) Kalk. Die 500 ccm Flüssigkeit für die Kalkbestimmung werden in einem Becherglase von ca. 1000 ccm Fassungsvermögen zum Kochen erhitzt, nachdem sie vorher mit Salzsäure wieder angesäuert worden waren. Letzteres geschieht aus dem Grunde, zu verhindern, daß in der ammoniakalischen Lösung sich kohlensaurer Kalk ausscheidet, welcher

---

[1]) Für eine genaue Analyse sollte man jedenfalls eine Bestimmung des Kohlendioxyds nach der bekannten gewichtsanalytischen Methode von Fresenius-Classen oder der gasvolumetrischen Methode von Lunge und Marchlewski (S. 171) vornehmen, da die im Texte angeführten Methoden in der Tat viel zu wenig zuverlässig sind. G. L.

mit großer Vorliebe durch das Filter geht. Während dann die Flüssigkeit im Kochen ist, fällt man den Kalk durch Zusatz von fester Oxalsäure, wobei man auf je 1 Gew.-Tl. CaO 3 Tl. krystallisierter Oxalsäure setzt (theoretisch erforderlich 2,25 Tl.). Hierbei ist nicht zu vergessen, auch die etwa vorhandene Magnesia als Kalk mit in Rechnung zu ziehen; da oxalsaurer Kalk in Chlormagnesiumlösung etwas löslich ist, so muß eben auch die Magnesia vollständig in oxalsaure Magnesia übergeführt werden.

Die Menge an Kalk und Magnesia kann man nun leicht durch die Vorprüfungen speziell im Calcimeter annähernd ermitteln, so daß man imstande ist, recht genau mit der nötigen Menge Oxalsäure zu fällen. Bei der Fällung selbst verfahre man sehr vorsichtig; wollte man in die kochende Flüssigkeit sofort die ganze Menge Oxalsäure eingeben, so könnte leicht ein Überschäumen eintreten. Man gibt also nur einzelne Krystalle in das Becherglas oder rührt erst mit einem Glasstabe um. Unmittelbar nach Zusatz der Oxalsäure fügt man etwas Ammoniak im Überschuß hinzu und läßt dann, möglichst in der Wärme (Sandbad), über Nacht stehen.

In dieser Weise der Fällung erübrigt sich, wie Verfasser aus vielen hunderten Parallelversuchen feststellen konnte, vollständig die doppelte Fällung des Kalkes, wie solche oftmals empfohlen wird. Die Fehler betrugen im Mittel noch nicht $^1/_{10}$ Proz. Bei richtiger Durchführung dieser Art des Fällens ist man auch fast absolut vor dem sonst so unangenehmen Durchlaufen des Kalkniederschlages durch das Filter sicher.

Am andern Tage, frühstens aber nach 3 Stunden, filtriert man den oxalsauren Kalk ab und wäscht mit kaltem Wasser, bis jede Spur von Chlorammonium beseitigt ist. Bei vorsichtiger Hantierung kann man dann das Filter nebst dem Niederschlage sofort noch feucht zur Einäscherung bringen. Der Einäscherung folgt dann ein halbstündiges Glühen über der Gebläselampe, wobei der oxalsaure Kalk vollständig in Ätzkalk, CaO, übergeführt wird.

c) Magnesia. Das Filtrat vom Kalkniederschlage säuert man wiederum etwas mit Salzsäure an und dampft bis auf etwa 200 ccm ein. Das Ansäuern findet statt, um die Ausscheidung von Magnesiasalzen beim Eindampfen zu verhindern. Die eingedampfte Flüssigkeit wird in ein Becherglas von etwa 600 ccm Fassungsvermögen eingegeben, bis zum völligen Erkalten stehen gelassen und dann zu $^1/_5$ ihres Volumens mit Ammoniak (25 Proz.) versetzt. Durch weiteren Zusatz von phosphorsaurem Natron fällt man schließlich die Magnesia als pyrophosphorsaure Ammoniakmagnesia, welche zu ihrer völligen Ausscheidung allermindestens eines Zeitraumes von 12 Stunden bedarf. Darnach filtriert man den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser, welchem $^1/_5$ Am-

moniak zugesetzt ist. Bei der Prüfung mit Silbernitrat, ob völlig ausgewaschen ist, soll gerade noch ein eben sichtbares, weißlich-bläuliches Opalisieren eintreten. Der Niederschlag wird mit dem Filter vorsichtig getrocknet und dann so weit wie möglich vom Filter abgelöst. Das Filter wird dann zunächst für sich in einer Platindrahtschlinge an offener Flamme verbrannt und erst die Asche wieder mit dem Magnesianiederschlage vereinigt. Beide werden nun zusammen in einem kleinen Porzellantiegel (nicht Platintiegel!) geglüht, event. unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, bis der Tiegelinhalt rein weiß ist. Gegebenenfalls ist das Glühen, auch unter Anwendung der Gebläselampe, zu wiederholen. Auf keinen Fall dürfen schwärzliche Punkte nachbleiben, während ein bläulich-grauer Schimmer ohne Einfluß auf das Resultat ist, welches meist um $^1/_{10}$—$^3/_{10}$ Proz. zu hoch ausfällt.

Die vorstehende Trennung bezw. Bestimmung von Kalk und Magnesia wird in dieser Art in den meisten mörteltechnischen Laboratorien Deutschlands mit bestem Erfolge durchgeführt[1]). Andererseits wird freilich behauptet, daß bei der angegebenen Art des Arbeitens ein Teil der Magnesia sich zusammen mit dem Kalke niederschlage und andererseits wiederum etwas Kalk mit in das Magnesiafiltrat übergehe. Vergl. hierzu auch die S. 413 angeführte Arbeit von Th. W. Richards.

d) Schwefelsäure. Die zweiten 500 ccm des Literkolbens werden zur Bestimmung der Schwefelsäure verwendet.

Hat der Augenschein gelehrt, daß Schwefelkies im Kalkstein vorhanden ist, so muß die Vorarbeit in etwas anderer Weise vorgenommen werden. Zu diesem Zwecke verwendet man von dem bei 105° C. getrockneten Material, ohne es aber zu glühen. Es werden 2 g davon in eine geräumige Porzellanschale eingewogen und sofort mit Bromwasser übergossen. Nach und nach läßt man dann in der Kälte etwa 25 bis 30 ccm Salzsäure einfließen zur Zersetzung der Substanz; hierbei wird der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff ohne Verlust oxydiert. Nach völliger Zersetzung filtriert man vom Niederschlage ab und bestimmt im Filtrate die Gesamtmenge an Schwefelsäure, wie S. 275 beschrieben.

Will man neben Schwefelsäure den Schwefel für sich bestimmen, so arbeitet man 2 Analysen nebeneinander: die eine ohne, die andere mit Bromwasser. Dann berechnet man zunächst den Gesamtgehalt an Schwefelsäure, zieht hiervon denjenigen der eigentlichen Schwefelsäure ab und rechnet den Rest auf Schwefel um.

---

[1]) Weitere Trennungen bezw. Einzelbestimmungen von Kalk und Magnesia vergl. noch späterhin bei der Zementanalyse nach amerikanischer Vorschrift; ferner an verschiedenen anderen Stellen dieses Werkes, insbesondere S. 411 ff.

B. Ätzkalk.

Da gebrannter Kalk an der Luft außerordentlich begierig Wasser und Kohlensäure anzieht, so hat die Entnahme von wirklich stimmenden Mustern am zweckmäßigsten am Ofen selbst zu geschehen und die gezogenen Proben müssen sofort luftdicht in einer Flasche verschlossen werden. Kleinere Brocken sollen tunlichst verworfen werden; am besten nimmt man die Proben aus der Mitte größerer Stücke, welche zu diesem Zwecke zu zerschlagen sind.

Die vollständige chemische Analyse des Kalkes geschieht in ganz derselben Weise, wie bereits beim Kalkstein beschrieben[1]). Auch der Glühverlust muß bestimmt werden, da trotz aller Vorsicht die Aufnahme von Wasser und Kohlensäure nicht ausgeschlossen ist.

Die technischen Prüfungen des Kalkes speziell für Bauzwecke sind im wesentlichen die folgenden:

a) Stehvermögen,
b) Löschfähigkeit,
c) Ausgiebigkeit.

a) Stehvermögen. Weniger für die Qualität des Kalkes als solche, als vielmehr für die praktischen Bedürfnisse der Aufbewahrung und des Versandes von Stückkalk ist es vorteilhaft zu wissen, wie lange Zeit ein solcher Kalk braucht, um sich durch freiwillige Aufnahme von Feuchtigkeit und Kohlensäure selbst abzulöschen und zu zerfallen. Je länger die Zeit, welche ein Kalk dazu braucht, um so besser ist es für den Kalkbrenner: er kann die Ware länger auf Lager halten und weiter versenden.

b) Löschfähigkeit. Hartgebrannter, reiner Kalk soll sich bei der Behandlung mit Wasser unter Wärmeentwicklung rasch und vollständig ablöschen.

Geschieht diese Behandlung mit Wasser nur ganz kurze Zeit (Eintauchen auf 1—2 Minuten, bis der Kalk sich eben mit Wasser vollgesogen hat!) und in geringem Maße, so bildet sich Kalkhydrat, indem der Kalk nach und nach zu einem feinen, unfühlbaren Pulver vom spezifischen Gewichte 2,08 zerfällt. Erfolgt die Behandlung mit viel Wasser und in längerer Dauer (in der Mörtelpfanne), so quillt der Kalk nach und nach zu einem steifen Brei auf: er „gedeiht". Letzteres Verfahren ist das auf der Baustelle übliche.

Die Löschfähigkeit eines Kalkes ist für manche Industrien von großer Wichtigkeit. So z. B. müssen die Schlackenzement- und Kalk-

---

[1]) Vgl. eine einfache Bestimmung des freien Ca O und der CO_2 von Lunge S. 491.

sandstein-Fabrikanten unbedingt wissen, in welcher Zeit sich der von ihnen benutzte Kalk ablöscht, um danach den Löschprozeß einrichten zu können und nicht etwa durch vorzeitiges Abbrechen desselben noch unabgelöschten Kalk in die Rohmasse hineinzubekommen. Dieser unvollkommen abgelöschte Kalk könnte infolge späteren Nachlöschens die Ursache von Treiben werden und event. zur Zerstörung der damit hergestellten Werkstücke führen.

Zur Ermittelung der Löschfähigkeit benutzt Verf. das schon S. 491 erwähnte Stiepelsche Kalk-Kalorimeter. In einer ganzen Reihe von Versuchen hat Verf. gefunden, daß dieses Kalk-Kalorimeter seinen eigentlichen Zweck, die Ermittelung des Kalkgehaltes im Kalk, nicht immer in ausreichender Weise erfüllt. Es hat vielmehr bei einer ganzen Anzahl von Kalkproben, darunter sehr reinen, versagt, indem das Löschen nur sehr langsam erfolgte und dabei eine entsprechende Menge Löschwärme verloren ging. Aber dafür war die Schnelligkeit resp. Langsamkeit des Steigens des Quecksilbers im Thermometer ein sehr interessanter und sehr zuverlässiger Faktor, um die Zeitdauer des Löschens genau beobachten zu können. Der Kalksandstein-Fabrikant hat damit in diesem Apparat ein sehr einfaches Mittel, um zu beurteilen, wie lange bezw. wie energisch er seinen Kalk ablöschen muß, um ein glatt und durchaus vollkommen abgelöschtes Kalkhydrat zu gewinnen.

c) Ausgiebigkeit. Je nach der Reinheit und Dichte des Kalkes ist das Aufquellen und Gedeihen, d. h. die Ausgiebigkeit eine mehr oder minder größere.

Da der Verkauf des Stückkalkes in neuerer Zeit mehr und mehr nach Gewicht erfolgt, ist auch die Ausgiebigkeitsprüfung eine sehr einfache geworden, wenn man das Mörtel-Volumenometer von Dr. Michaëlis (Fig. 133) dazu benutzt. Der Apparat ist sehr bequem, handlich und in seinen Resultaten, wie Verf. in vielen Untersuchungen feststellen konnte, mehr als hinreichend genau. Nur sollten die Größenverhältnisse nicht so klein sein und die Benutzung von 100 g, nicht bloß von 50 g Kalk gestatten. Der Apparat besteht aus einer Messingdose von genau 400 ccm Fassungsvermögen, auf welche eine graduierte Glasröhre luftdicht aufgeschraubt werden kann. Die Teilung auf der Röhre geht von 200 bis 300 ccm. Zur Ausführung des Versuches bringt man ein Stück Kalk von genau 50 g[1]) in die Dose und gibt für den Vorversuch 120 g Wasser auf: die richtige Menge Wasser kann nur durch ein paar Versuche ermittelt werden. Nun bedeckt man sofort mit einem Uhrglase und erwärmt auf dem Wasserbade, indem man von Zeit zu Zeit den sich bildenden Kalkbrei durch kurzes, hartes Aufstoßen des

[1]) Bei hydraulischem Kalk: 100 g Kalk und zunächst 200 g Wasser.

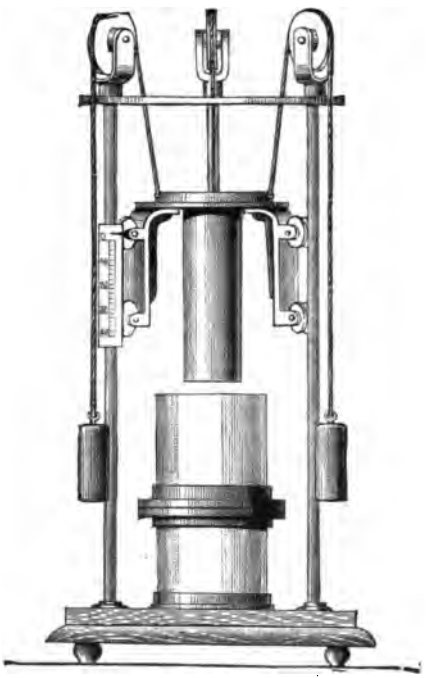
Gefäßes zusammenrüttelt. Sobald der Kalkbrei anfängt, Schwindungsrisse zu bekommen, läßt man abkühlen und schraubt den Deckel auf. Dann gibt man mittels einer Vollpipette 200 resp. 300 ccm Wasser auf und liest nun direkt das Volumen des erhaltenen Kalkbreies ab.

Das Gewicht des normalen Kalkbreies schwankt zwischen 1350 bis 1450 g für 1 Liter.

Will man nicht vom Gewichte, sondern vom Volumen des Kalkes, d. h. natürlich von dem wirklichen Volumen, also einer bestimmten

Fig. 133.

Fig. 134.



Raumeinheit ausgehen, so taucht man das Kalkstückchen, 50 g, rasch in geschmolzenes Paraffin und berechnet in entsprechender Weise den Paraffinüberzug. Auf diese Art ergibt sich ein Ausgiebigkeitskoeffizient zwischen 3,0—4,5. Die Volumprüfung mit Hohlräumen, Hektolitergewicht, ist ganz unzuverlässig und darum durchaus zu verwerfen.

Die Menge Wasser, welche der Kalk bei seiner Überführung in Kalkhydrat resp. in Kalkbrei aufnimmt, ist sehr verschieden und hängt schließlich wesentlich von seiner Reinheit ab. Statt der obigen direkten Ausgiebigkeitsbestimmung hat früher Stingl ein indirektes Verfahren

eingeführt und die Kalkqualität nach der Wasserkapazität gemessen. Er prüfte, wieviel Wasser (dem Gewichte nach) ein bestimmtes Quantum Kalk (von der Dichte 2,3) aufnehmen könne, um einen dünnen Kalkbrei von bestimmter Konsistenz zu bilden, und bestimmte dann die Dichte dieses Kalkbreies. Mit Hilfe dieser beiden Daten berechnete er dann die Volumvermehrung des betreffenden gebrannten Kalkes. Dieses Verfahren gibt leider den schwankenden Begriff „Kalkbrei von bestimmter Konsistenz"; diese letztere läßt sich aber für dünne Kalkbreie nicht genau genug ermitteln. Auch erforderte dies Verfahren viel mehr Zeit und Mühe als der direkte Versuch mit dem Mörtel-Volumenometer. Aus gemeinsamen Untersuchungen von Tetmajer, Hauenschild und Michaëlis ergab sich übrigens, daß der Konsistenzgrad eines Luftkalkbreies keine unmittelbare Funktion seines Wassergehaltes ist.

Als Normalkonsistenz für Kalkbrei gilt bis auf weiteres diejenige Steifheit, die bei eben eingetretener Rissebildung des Breies von Rüdersdorfer Kalk einen Piston à la Vicat-Nadel von 2 kg Gewicht 25 mm tief eindringen läßt. Die Handhabung desselben ist eine sehr einfache und ergibt sich von selbst nach der Abbildung Fig. 134.

C. Kalkmörtel.

Man wird den Kalkmörtel zum Ausweis seiner Güte den Festigkeitsproben zu unterwerfen haben, wie solche genauer beim Zement beschrieben sind. Und zwar müssen diese Untersuchungen sich wesentlich auf die relativen Festigkeiten mit verschiedenem Sandzusatz erstrecken. Die üblichen Sandzusätze sind auf 1 Kalk entsprechend 3, 4 und 5 Teile Sand. In der Praxis ist es üblich, diese Mörtelmischungen nach Maß vorzunehmen. Für genaue Prüfungen ist dies natürlich unzulässig; selbst Mischungen nach Gewichtsteilen, Kalkbrei zu Sand, sind nicht als scharf genug anzuerkennen. Man prüft vielmehr neuerdings in der Weise, daß die Mörtelmischung aus einer Anzahl von Gewichtsteilen Sand pro Einheit der im Kalkbrei von Normalkonsistenz enthaltenen festen Substanz hergestellt wird. Man geht also dabei von dem Glührückstand im Kalkbrei aus, welcher ca. $^1/_3$ des Gesamtgewichtes ausmachen soll.

Die Festigkeiten[1]), welche der Luftkalkmörtel erlangt, sind keine hohen; man rechnet bei gutem Kalk nach 28 Tagen

auf eine Festigkeit bei	3	4	5	Teilen Sand
für Zug auf	3—4	4—5	$3^1/_2$—$4^1/_2$	kg pro 1 qcm
für Druck auf	9—16	12—20	10—18	kg pro 1 qcm

[1]) Die Festigkeiten werden zweckmäßig nach dem Michaëlisschen Verfahren auch auf Lochung geprüft, wie solches beim Portlandzement noch des Näheren ausgeführt ist.

Nun sind in letzter Zeit in den meisten größeren Städten Mörtelwerke entstanden, welche gleich den fertigen Mörtel auf die Baustelle liefern. Zur Kontrolle, ob diese fertigen Mörtelmischungen auch den richtigen Kalkgehalt haben, sind von Dr. Frühling und von Dr. Holmblad zwei Methoden angegeben worden, welche ziemlich leicht ausführbar sind und auch ganz brauchbare Resultate ergeben.

a) Verfahren von Dr. Frühling[1]): Ein oben und unten offener, genau 100 ccm fassender Hohlwürfel aus Zinkblech wird nach Aufsetzen auf eine glatte Unterlage vollständig (unter Vermeidung von Hohlräumen) mit dem zu untersuchenden Mörtel gefüllt und der über den äußeren Rand tretende Überschuß durch Abstreichen entfernt.

Hierauf wird der Mörtelinhalt des Würfels durch einen Blechtrichter unter Vermeidung jeglichen Verlustes in eine verschließbare Flasche gefüllt und der an Würfel und Trichter haftende geringe Rückstand mit genau 150 ccm Salmiaklösung, welche inzwischen in einem kalibrierten Standgefäße abgemessen wurden, in die Flasche nachgespült. Sodann wird nach Abnehmen des Trichters die Flasche mit einem eingeschliffenen Stöpsel geschlossen und einige Zeit kräftig geschüttelt, bis Mörtel und Salmiaklösung innig gemischt sind. Jetzt läßt man die Flasche ca. 15 Minuten in gut verschlossenem Zustande ruhig stehen, damit sich der Sand von der den Kalk gelöst enthaltenden Flüssigkeit möglichst vollkommen trenne. Es ist jedoch nicht erforderlich, daß die über dem Sande stehende Lösung ganz klar wird; die etwa in der Flüssigkeit suspendiert bleibenden voluminösen Flocken üben auf den weiteren Gang des Verfahrens keinen wesentlichen Einfluß aus.

Von der über dem Sande stehenden Flüssigkeit mißt man sodann in dem Standglase genau 100 ccm ab, gießt das abgemessene Quantum in eine Porzellanschale, welche bereits mit 400—500 ccm Wasser bis etwa zur Hälfte gefüllt ist, und färbt die Flüssigkeit mit ca. 20 Tropfen alkoholischer Rosolsäurelösung intensiv rot. Hierauf bringt man die Schale sogleich unter eine 200 ccm fassende Bürette, die inzwischen mit Salzsäure, von der 1 ccm 0,05 CaO absättigt, gefüllt ist, und läßt durch Öffnen des Quetschhahnes Salzsäure aus der Bürette unter Umrühren in die Schale fließen, bis zu dem Punkte, wo die intensiv rote Farbe der Flüssigkeit in eine schwach gelbliche übergeht.

Die Zahl der verbrauchten ccm Salzsäure entspricht genau den kg Kalk, welche in einem cbm des geprüften Mörtels enthalten waren, so daß also bei 130 ccm bis zur Reaktion verbrauchter Säure 130 kg Kalk in 1 cbm Mörtel enthalten sind.

[1]) Tonind.-Ztg. 1884, S. 393.

In derselben Weise kann natürlich auch eingelöschter Grubenkalk auf seinen Festgehalt kontrolliert werden, wenn man ein abgemessenes Volumen oder ein abgewogenes Quantum der Untersuchung mit dem Apparate unterwirft. Die Resultate schwanken nicht mehr als um etwa $^1/_2$ Proz.

Frühling geht bei dieser seiner Methode von der Eigenschaft des Kalkhydrates aus, Ammoniaksalze schnell zu zersetzen.

b) Noch einfacher und handlicher ist das Verfahren von Dr. Holmblad[1]). Die Salzsäure ist so gestellt, daß 1 ccm Säure 0,05 g $Ca(OH)_2$ neutralisiert, also 1 Proz. gelöschten Kalk angibt. Der Meßapparat, mit welchem die Probe entnommen wird, hat einen kubischen Inhalt, welcher 5 g Mörtel mit 14 Proz. Wasser entspricht. Das Gewicht des darin enthaltenen trockenen Mörtels entspricht also bei diesem Wassergehalt $0{,}86 \times 5 = 4{,}3$ g. Dieser Prozentsatz an Wasser ist nämlich für Mörtel der mittlere, und Abweichungen nach der einen oder der anderen Seite werden die Genauigkeit des Resultates nicht erheblich beeinflussen.

Der Apparat besteht aus drei Teilen: dem Probenehmer, dem Probeglas und der Flasche mit Normalsäure. Der Probenehmer ist ein kleiner Zylinder aus Messing, der an dem einen Ende geschlossen und mit einem beweglichen Kolben versehen ist. Das Probeglas ist mit Teilung versehen, und zwar gibt jeder ganze Teilstrich 0,86 ccm an, also 1 Proz. Kalk des trockenen Mörtels. Die Flasche, welche die Säure enthält, ist nach Art der bekannten Tropfgläser eingerichtet.

Der Probenehmer wird mit Mörtel gefüllt und mittels des Kolbens desselben das bestimmte Volumen von Mörtel in das Probeglas gedrückt. Hierauf wird Wasser bis zum Nullpunkt des Probeglases aufgegossen und nach aufgesetztem Stöpsel der Inhalt tüchtig durchgeschüttelt. Darnach erfolgt der Zusatz der Säure.

Wenn angenommen werden kann, daß der Mörtel nicht unter 5 bis 6 Proz. gelöschten Kalk enthält, kann man aus der Säureflasche direkt mit abgenommenem Stöpsel bis zum Teilstrich 5 oder 6 Säure eingießen. Sobald diese Säure durch Schütteln sich mit der Flüssigkeit gemischt hat, tritt die rote Färbung der Rosolsäure auf. Dann wird nach aufgesetztem Stöpsel aus der Flasche mehr Säure tropfenweise zugegossen. Sobald beim Umschütteln die rote Färbung eben verschwindet und eine schmutzig-gelbe Färbung erscheint, ist die Neutralisierung des Kalkes erfolgt, und man kann nun den Prozentgehalt von gelöschtem Kalk einfach an der Teilung des Glases ablesen, indem man die Zahl nimmt, welche dem Niveau der Flüssigkeit entspricht. Bei normalem Mörtel wird man 8—10 Proz. gelöschten Kalk finden.

[1]) Tonind.-Ztg. 1889, S. 143.

Dieses sonst sehr einfache Verfahren leidet nur darunter, daß durch die Salzsäure auch eventuell im Sand vorhandene Kalksteinstückchen neutralisiert werden können, damit also der Gehalt des Mörtels an Kalk zu hoch gefunden würde. Wenn man aber beim Zusatz der Salzsäure sehr vorsichtig ist, so wird zunächst immer erst das freie Kalkhydrat neutralisiert.

Will man diese Fehlerquelle ausscheiden, so arbeitet man sicherer und ebenso schnell nach der Lungeschen Methode, welche bereits früher beschrieben ist (vergl. hierzu S. 491), und bei welcher bei richtiger Manipulation, wie sie dort beschrieben ist, das vorhandene Calciumkarbonat keinen Fehler verursacht. Als Farbenindikator wird dabei Phenolphtalein angewendet.

Für die Kalkbestimmung in Kalksandgemengen, also zur Kontrolle des richtigen Kalkgehaltes in Kalksandsteinfabriken, ist im Laboratorium für Tonindustrie eine einfache Methode ausgearbeitet worden (vergl. hierzu Tonindustrie-Ztg. 1902, S. 1719 ff.). Die zur Untersuchung kommende Rohmasse wird am besten als feuchte Kalksandsteinmasse von den Mischapparaten bezw. dem Kollergange entnommen. Es ist jedoch meistens zweckmäßig, die Masse mittels eines Borstenpinsels durch ein Sieb zu reiben, damit eine gleichmäßige Verteilung des Kalkes gewährleistet ist. Zur Ausführung der Kalkbestimmung wägt man 100 g Kalksandmasse ab, bringt sie in eine Pulverflasche, fügt ca. 25 g Salmiak hinzu, füllt die Flasche zur Hälfte mit Wasser und schüttelt gut durch. Dann setzt man etwa 20 Tropfen Phenolphtaleinlösung hinzu, wodurch das Wasser und die Masse rot gefärbt werden, und schüttelt nochmals gut durch. Nunmehr läßt man aus einer Meßröhre 50 ccm Salzsäure von bestimmter Stärke vorsichtig in die Pulverflasche fließen, wodurch die Rötung verschwindet, jedoch nur scheinbar, denn nach kräftigem Schütteln tritt sie wieder auf. So lange die Rötung sichtbar bleibt, ist noch Kalk zugegen, welcher nicht durch die Salzsäure aufgelöst ist. Die noch vorhandene Rötung nimmt man durch weiteren Salzsäurezusatz fort, die man von ccm zu ccm zulaufen läßt und gut durchschüttelt. Zuletzt, wenn die Rotfärbung längere Zeit ausbleibt, fügt man jedes Mal nur noch 0,5 ccm hinzu und überzeugt sich beim Umschütteln der Pulverflasche, ob noch schwache Rötung eintritt. Ist die Rötung ganz verschwunden und erscheint erst nach fünf Minuten eine weinrote Tönung, so braucht man sich um diese nicht zu kümmern.

Der beim Umschütteln aufgeschlämmte Sand stört das Erkennen des Farbenumschlages nicht. Er setzt sich sehr rasch wieder zu Boden, so daß man die Färbung mühelos erkennen kann.

Die ganze Prüfung dauert nur wenige Minuten. Ist die Rotfärbung endgültig verschwunden, so liest man die verbrauchte Anzahl ccm Salz-

säure ab, dividiert diese durch 10 und erhält den Kalkgehalt direkt in Prozenten, unter der Voraussetzung, daß 100 ccm der benutzten Salzsäurelösung 12,8 g Chlorwasserstoff enthalten, welche 10,0 g Ätzkalk (Calciumoxyd) entsprechen.

Über den Gehalt der Kalkmilch hat Blattner (Dingl. pol. Journ. 250, 464) eine Tabelle veröffentlicht, die auf S. 492 abgedruckt ist, wonach man ihn mittels des Aräometers bestimmen kann.

Andernfalls bestimmt man den Gesamtgehalt an Kalk durch Titrieren mit Normalsalzsäure, während man den etwa in kohlensauren Kalk übergeführten Ätzkalk, wie S. 681 beschrieben, ermittelt. Feste Rückstände, besonders also Sand, bestimmt man durch Abschlämmen, wie noch näher bei der Tonuntersuchung ausgeführt ist.

II. Hydraulische Zuschläge zum Kalk.

Es gibt eine Reihe von Substanzen, welche, dem bereits fertigen Kalk zugesetzt, diesen zu einem hydraulischen Mörtel zu machen vermögen. Diese sogenannten Hydraulefaktoren sind im wesentlichen

a) Puzzolanerde, Santorinerde und Traß,
b) Granulierte Hochofenschlacke etc.

A. Die natürlichen Puzzolanen: Puzzolanerde, Santorinerde und Traß.

Alle drei Vorkommen sind vulkanischen Ursprunges und zwar Tuffgesteine aus Puteoli bei Neapel und Auvergne (Frankreich), von den Zykladen-Inseln Santorin, Theresia und Aspronisi und schließlich dem Eifelgebiete. Ihre charakteristische chemische Zusammensetzung ist:

	Puzzolanerde	Santorinerde	Traß
Wasser	bis 12 Proz.,	4·29 Proz.,	3—12 Proz.,
Kieselsäure	52—60	65·43	49—59
Titansäure	—	0·69	—
Tonerde	9—21	15·01	10—19
Manganoxydul	—	0·50	—
Eisenoxyd	5—22	1·88	4—12
Eisenoxydul	—	2·06	—
Kalk	2—10	2·84	1— 8
Magnesia	bis 2	1·06	1— 7
Alkalien	3—16	7·61	3—10

Charakteristisch für alle drei Puzzolanen ist der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser, derart, daß z. B. Tetmajer ihre Güte als hydrau-

lischen Mörtelzuschlag nach der Höhe des Glühverlustes der bei 110° C. getrockneten Substanz bemessen möchte. Wird dies chemisch gebundene Wasser künstlich ausgetrieben, so verliert die Puzzolane fast vollständig ihre Eigenschaft als Hydraulefaktor und damit ihren Wert als Mörtelzuschlag. Bei vorkommenden Untersuchungen solcher Puzzolanen hat man also zunächst, neben der allgemeinen chemischen Zusammensetzung, sein Augenmerk auf dies chemisch gebundene Wasser zu richten.

Feichtinger dagegen (Dingl. pol. Journ. 1870, **197**, 146) hält gelegentlich einer Untersuchung von Santorinerde dafür, daß ihre hydraulischen Eigenschaften auf der Anwesenheit von „freier", verbindungsfähiger Kieselsäure beruhen.

Demgegenüber kommen Lunge und Millberg (Zsch. angew. Ch. 1897, 428) bei ihren diesbezüglichen Untersuchungen zum Schluß, daß bei den Puzzolanen nicht freie Kieselsäure, sondern leicht aufschließbare Silikate tätig sind. Hiernach enthalten alle diese Hydraulite (Santorinerde, Puzzolanerde, Traß u. s. w.) keine freie amorphe Kieselsäure, sondern (neben schwer aufschließbaren, vermutlich inaktiven Silikaten und Quarz) als aktiven Bestandteil zeolithähnliche Silikate, welche durch 30 Proz. Kalilauge schon bei Wasserbadtemperatur aufgelöst werden. Auf diesem Wege findet also auch sehr zweckmäßig die Prüfung solcher Materialien auf ihren Wert als hydraulische Zuschläge statt.

Von den drei natürlichen Puzzolanen interessiert am meisten der Traß; für ihn sind denn auch neuerdings durch den „Vorstand für Materialprüfungen der Technik" gelegentlich der Rüdesheimer Versammlung (im Herbst 1900) die folgenden Prüfungsnormen aufgestellt worden.

1. Bestimmung des hygroskopischen Wassers und des Hydratwassers (Glühverlust). Vorbemerkung. — Guter Traß wird aus hydraulischen Tuffsteinen gemahlen. Die Untersuchung auf Glühverlust gibt in den meisten Fällen Anhalt dafür, ob der Traß aus guten hydraulischen Tuffsteinen hergestellt ist.

Guter Traß soll mindestens 7% Glühverlust (Hydratwasser, chemisch gebundenes Wasser) ergeben; doch soll diese Prüfung nicht allein als entscheidend für den Wert des Trasses angesehen werden.

Trasse von $5\frac{1}{2}$ bis $7\frac{1}{2}$% Glühverlust sind zum Gebrauch zuzulassen, wenn die für die Festigkeit gestellten Bedingungen erfüllt werden.

a) Vorbereitung der Proben. — Von dem zu untersuchenden Traß wird eine Durchschnittsprobe von etwa 20 g entnommen und in einer Reibschale so weit zerkleinert, daß alles durch ein Sieb von 5,000 Maschen auf 1 qcm geht.

Wird der zu untersuchende Traß aus angelieferten ungemahlenen Tuffsteinen hergestellt, so ist darauf zu achten, daß die aus den letzteren

entnommene Probe eine möglichst richtige Durchschnittsprobe von etwa 10 kg aus der Lieferung darstellt und daß die entnommenen Steine genügend durcheinander gemischt werden.

Die 10 kg faustgroßen Stücke sind im Mörser zu zerstoßen, bis auf dem 10-Maschen-Sieb kein Rückstand verbleibt. Von dem Siebgut ist nach gründlichem Durchmischen 1 kg zu entnehmen, welches so weit zerkleinert wird, daß auf dem 60-Maschen-Sieb kein Rückstand verbleibt. Von diesem Siebgut sind 100 g fein zu reiben, bis auf dem 900-Maschen-Sieb kein Rückstand verbleibt.

b) Ermittelung des Trockenverlustes. — Um die Menge des hygroskopischen (mechanisch festgehaltenen) Wassers zu bestimmen, werden von der nach der Vorschrift unter a) vorbereiteten Traßmenge 10 g in ein Wägegläschen mit eingeschliffenem Stopfen und einer Bodenfläche von mindestens 4 ccm Durchmesser gefüllt. Das Gläschen wird offen mit geneigt auf die Öffnung gelegtem Stopfen in einem Trockenschrank[1]) mit Wasserumspülung und Lufterneuerung gebracht und während drei Stunden gleichmäßig auf annähernd 98° C. erhitzt.

Alsdann wird das Gefäß mit dem warmen Stopfen verschlossen, herausgenommen und zum Abkühlen in einen Exsikkator gebracht. Die dann hergestellte Gewichtsabnahme wird als der Gehalt des Trasses an hygroskopischem Wasser angesehen[2]).

c) Ermittelung des Glühverlustes. — Um den Glühverlust zu bestimmen, werden von der nach der Vorschrift unter a) vorbereiteten Traßprobe 10 g (die zweite Hälfte der vorbereiteten Menge) in einem Platin- oder Porzellantiegel entweder 30 Minuten über dem Glasgebläse oder im Hempelschen Glühofen mindestens 40 Minuten bis zur Rotglut erhitzt. Hierbei ist darauf zu achten, daß die Anfangserwärmung des Trasses, der außer Wasser auch Luft enthält, nur langsam gesteigert wird, so daß erst in 5—10 Minuten Rotglut eintritt. Bei zu schneller Erhitzung reißen das heftig austretende Wasser sowie die eingeschlossene Luft feine Teile des Trasses mit sich, wodurch Stoffverlust entsteht, der sich fälschlich als Glühverlust geltend machen würde.

---

[1]) Es ist darauf zu achten, daß die Flamme nicht unter dem Boden des Schrankes hervorschlägt und die Tür erhitzt, wodurch der Trockenraum stärker erwärmt wird, als es das kochende Wasser bedingt. Es ist ferner darauf zu achten, daß sich keine Wasserdämpfe im Innern des Schrankes niederschlagen können.

[2]) Für die genaue Ermittelung des mechanisch gebundenen Wassers ist es notwendig, die Trocknung bei ungefähr 98° C. bis zu gleichbleibendem Gewicht fortzusetzen; für die Praxis werden aber meistens drei Stunden Trockenzeit genügen, da nach dieser Zeit die Gewichtsabnahme nur noch Zehntel-Prozent zu betragen pflegt, um welche sich der Glühverlust alsdann höher stellt.

Nach Ablauf der Glühzeit ist der Tiegel mit einer angewärmten Zange sofort zum Erkalten in einen Exsikkator zu bringen.

Nach dem Erkalten wird die Gewichtsabnahme festgestellt.

Bei Berechnung des Glühverlustes (Hydratwassers) muß von dem Gewichtsverlust des geglühten Traßes der Gewichtsverlust des gleichzeitig getrockneten Traßes (das hygroskopische Wasser) in Abzug gebracht werden. Der dann noch bleibende Gewichtsverlust des geglühten Traßes muß auf die Gewichtsmenge des vorgetrockneten Traßes, also Traßes ohne hygroskopisches Wasser, in Prozenten berechnet werden.

2. Mahlfeinheit[1]). — Für die Prüfung auf Mahlfeinheit sollen die für die Zement-Prüfung üblichen Siebe von 144, 900 und 5,000 Maschen auf 1 qcm benutzt werden.

Für die Siebung sind je 100 g bei 98—100° C. getrocknetes Pulver zu benutzen, und zwar soll die Siebung auf dem feinsten Gewebe beginnen. Der darauf zurückbleibende Rest soll gewogen und auf das nächstfolgende Sieb gebracht werden, u. s. w.

3. Nadelprobe. — Das Traßpulver ist im Anlieferungszustande zu verwenden; doch sollen die auf dem 144-Maschen-Sieb liegen bleibenden Körner ausgeschlossen werden, da sie den Nadelversuch vereiteln können. Eine Mischung von 2 G.-T. Traß, 1 G.-T. Kalkhydratpulver und 0,9 bis 1 G.-T. Wasser ist bei 15—18° C. anzurühren, in Hartgummidosen ohne Boden, die auf eine Glasplatte gesetzt werden, zu füllen und glatt abzustreichen. Die Dose soll sofort unter Wasser von 15—18° C. gebracht[2]) und nach 2, 3, 4 und 5 Tagen im normalen Nadelapparat derartig geprüft werden, daß festgestellt wird, mit welcher Belastung die 300 g schwere Normalnadel mit 1 qmm kreisförmigem Querschnitt den Mörtel durchdringt.

Wenn der Traßmörtel bei niederen Temperaturen verwendet wird, z. B. im Winter oder bei Grundbauten, so empfiehlt es sich, eine zweite Versuchsreihe bei entsprechender Temperatur auszuführen. In jedem Falle ist die Wasser- und Luftwärme anzugeben[3]).

Als Kalk soll bis zur Feststellung eines Normalkalkes ein möglichst reiner Marmorkalk verwandt werden.

---

[1]) Der Traß soll so fein wie möglich gemahlen werden, da die Bindefähigkeit des Stoffes mit seiner Feinheit wächst. Zur Zeit ist es gerechtfertigt, zu fordern, daß auf dem Siebe von 900 Maschen auf 1 qcm höchstens 25% und auf dem Siebe von 5,000 Maschen auf 1 qcm nicht mehr als 50% liegen bleiben.

[2]) Die Ausführung der Nadelprobe bei Luftlagerung wird empfohlen, wenn der Traßmörtel zu Luftbauten verwandt werden soll.

[3]) In der Praxis ist es meist üblich, zu fordern, daß nach 4 Tagen die Vicatnadel bei 15° C. und unter einer Belastung von 1 kg nicht mehr als 5 mm in die Mörtelmischung eindringt, während schon am zweiten Tage der Eindruck

4. Zug- und Druckfestigkeit. — Aus 2 G.-T. Traß + 1 G.-T. Kalkhydratpulver + 3 G.-T. Normalsand + 0,9 bis 1 G.-T. Wasser sollen Zug- oder Druckproben in der für die Zementprüfungen üblichen Form und Größe mit 150 Schlägen von Böhmes Hammer eingerammt werden. Die Zugproben sind 20 Minuten nach Herstellung, die Druckproben 24 Stunden nach Herstellung aus den Formen zu nehmen.

Alle Körper sollen 24 Stunden nach der Herstellung in einem bedeckten, mit feuchter Luft erfüllten Zinkkasten aufbewahrt werden und hiernach 6 bezw. 27 Tage unter Wasser von 15—18° C. weiter erhärten. Unmittelbar nach der Entnahme aus dem Wasser sind die Körper zu prüfen[1]).

Die Vorbereitung und die Verarbeitung der Mörtelstoffe soll in folgender Weise geschehen:

a) Das Traßpulver ist im Anlieferungszustande zu verwenden.

b) Der Kalk ist aus reinem Luft- (Fett-) Kalk[2]) zu brennen. Je 5 kg des Ätzkalkes sind auf Walnußgröße zu zerkleinern und in Drahtsieben so lange unter Wasser von 20° C. zu halten, bis keine Blasen mehr aufsteigen. Dann ist der Kalk in ein hölzernes, mit Zink ausgeschlagenes Gefäß zu schütten, acht Tage lang bedeckt stehen zu lassen und auf dem 120-Maschen-Sieb abzusieben. Das Grobe ist zu verwerfen.

Richtig gelöschter Kalk hat etwa 25 Proz. Wasser. Soll der Kalk für spätere Versuche aufbewahrt werden, so ist er luftdicht zu verschließen[3]).

Als Normalsand soll der für Zementprüfungen übliche Sand von Freienwalde Verwendung finden.

Die Mischung des Mörtels soll in dem Normalmörtelmischer von Steinbrück-Schmelzer derart vorgenommen werden, daß die in einer Schüssel trocken vorgemischten Mengen von Traß und Kalkpulver 20 Umgänge des Mörtelmischers durchmachen, dann wieder in einer Schüssel

---

eines Fingers nicht mehr bemerkbar sein soll. — Bei höherer Temperatur als 15° C. soll die Belastung gesteigert werden und zwar soll dieselbe bei ca 18¾° C. Temperatur 2 kg, bei 22½° C. Temperatur 3,25 kg betragen. (A. Hambloch. Der rheinische Traß u. s. w. Andernach 1903.)

[1]) Zur Zeit ist es üblich, nach 28 Tagen wenigstens 12 kg/qcm Zugfestigkeit und wenigstens 60 kg/qcm Druckfestigkeit des Kalk-Traß-Mörtels zu verlangen; für die Berechnung des Mittelwertes werden die 6 höchsten Zahlen aus je 10 erprobten Körpern benutzt.

[2]) Sobald ein Normalkalk vereinbart worden ist, soll dieser zu allen Zwecken verwendet werden.

[3]) Für Versuchsanstalten empfiehlt es sich, derartig vorbereiteten Kalk in luftdicht verschlossenen Gefäßen vorrätig zu halten.

mit dem Sande trocken vorgemischt und abermals während 20 Umdrehungen im Mischer bearbeitet werden, wobei das erforderliche Wasser während der ersten Schüsselumdrehung zugesetzt wird[1]).

Außer diesen Normenprüfungen ist es in der Praxis auch wohl noch üblich, das Maßgewicht des Trasses festzustellen. Hierbei soll das Hektolitergewicht (lose eingeschüttet) nicht mehr als höchstens 94 kg betragen.

Die Puzzolanen sind meistens dunkel gefärbt; beim Traß ist diese dunklere Färbung ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal gegenüber dem viel heller gefärbten wilden Traß, welcher sich als lockere vulkanische Asche auf dem echten Traß aufgelagert findet und so gut wie gar keine hydraulischen Eigenschaften besitzt.

B. Die künstlichen Puzzolanen.

Als solche haben sich neben verschiedenen anderen Stoffen besonders die Abfälle aus den Hüttenwerken und zwar die granulierten Schlacken aus dem Roheisenprozeß mit gutem Erfolge eingeführt.

Für die Untersuchung solcher Schlacken zwecks Verwertung als Hydraulefaktor kommen verschiedene Faktoren in Betracht:

a) Die Schlacke soll basisch sein, in dem Sinne, daß der Quotient $CaO : SiO_2$ nicht kleiner als 1 ist.

b) Die Schlacke soll möglichst reich an Tonerde sein.

c) Die Schlacke soll möglichst arm an Mangan, Magnesia und Schwefel (Schwefelcalcium) sein.

Demgemäß ist die chemische Zusammensetzung gut geeigneter Schlacken etwa die folgende[2]):

SiO_2	25—36 Proz.	CaO	30—50 Proz.
Al_2O_3	10—22 -	MgO	bis 3 -
Fe_2O_3	bis $1\frac{1}{2}$ -	$CaSO_4$	bis 2 -
FeO	bis 2 -	CaS	bis 3 -
MnO	bis 3 -	$KNaO$	. . .

Die Untersuchung der Schlacke muß also eine ganz eingehende sein. Soweit diese Analyse nicht schon beim Kalk besprochen ist, wird dies genauer noch beim Ton erfolgen.

Vorbedingung für die Güte einer Schlacke ist noch, daß der Prozeß des Granulierens in Weißglut, bei hohem Druck und möglichst eiskaltem und viel Wasser erfolgt ist.

---

[1]) Die entsprechenden Apparate finden sich sämtlich später beim Portlandzement beschrieben.

[2]) Ein Glühverlust wird gewöhnlich durch nebenhergehende Oxydationen in seinem Ergebnis fehlerhaft ausfallen.

Die technischen Prüfungen der fertig zusammengesetzten Puzzolan- und Schlackenzemente, wie sie gemeinhin genannt werden, vollziehen sich im allgemeinen in ähnlicher Form, wie noch beim Portlandzement genauer auszuführen sein wird. Spezifische Prüfungen und Merkmalbestimmungen sind die folgenden:

Die Mischungen zwischen den Puzzolanen und Schlacken einerseits und dem Kalk andererseits werden meist im Verhältnis von 100 : 15 bis 100 : 30 vorgenommen. Dementsprechend liegt das spezif. Gewicht dieser Puzzolan- und Schlackenzemente gewöhnlich bei 2,7.

Die Farbe dieser Mörtelmaterialien ist verschieden, von lichtgrau bis bräunlich gelb.

Die Festigkeiten zeigen gegenüber dem einfachen Luftkalk als wesentliche Unterscheidung, daß auch der reine Mörtel für sich, d. h. also ohne Sandzusatz erhebliche Festigkeiten erreicht, so daß also diese Mörtel als selbständige zu bezeichnen sind. Die Normal-Sandfestigkeiten, d. h. 1 Zement : 3 Sand, betragen im Durchschnitt nach 7 tägiger Luft- und 21 tägiger Wasserlagerung bei den Puzzolanzementen

für Zug 6— 16 kg
- Druck 30—100 - } pro 1 qcm

während sie für Schlackenzemente bis auf 25 resp. 200 kg pro 1 qcm steigen.

Da diese Zemente künstliche Produkte sind, so kommt für ihre Güte wesentlich auch die innige Mischung der einzelnen Komponenten in Betracht, welche zumeist durch sehr feine Mahlung bedingt ist. Auf einem Siebe mit 900 Maschen pro 1 qcm sollen diese Mörtelmaterialien überhaupt keinen Rückstand hinterlassen, auf einem solchen mit 4900 Maschen pro 1 qcm höchstens 10—12 Proz.

Da ferner der Kalk in Form von Kalkhydrat zugeschlagen wird, so ist zu prüfen, ob auch vollständige Hydratisierung desselben stattgefunden hat und nicht etwa Körnchen von Ätzkalk nachgeblieben sind. Dieselben würden sonst leicht durch nachträgliches Ablöschen die Festigkeit des Mörtels erheblich beeinträchtigen und zu dem sogenannten „Treiben“ führen können. Geringe Mengen solcher Ätzkalkkörnchen schaden im Normalmörtel (Sandmörtel) nicht wesentlich, da hierbei zunächst nur die Hohlräume ausgefüllt werden. Größere Mengen dagegen rufen Spannungen im Mörtel hervor, welche sich durch Verkrümmungen und Rissebildung äußern und bis zur vollständigen Zerstörung der Mörtelproben führen können. Man hat also bei der Untersuchung von Puzzolan- und Schlackenzementen besonders auch auf „Volumbeständigkeit“ zu prüfen. Tadellose Schlackenzemente sollen nicht nur im Wasser und an der Luft vollkommen volumbeständig sein, d. h. also ihre bei der Verarbeitung erhaltene Form auch dauernd beibehalten, sie sollen auch

schärfere Proben wie die dreistündige Dampfdarre und die dreistündige Kochprobe vollkommen bestehen, ohne irgend welche Verkrümmungen oder Netz- resp. Kantenrisse aufzuweisen.

Da indessen alle Puzzolan- und Schlackenzemente meist sehr langsam abbinden, so dürfen besonders die „beschleunigten" Prüfungen jedenfalls nicht vor erfolgtem Abbinden vorgenommen werden.

III. Hydraulische Mörtel.

A. Natürliche hydraulische Kalke.

Die hydraulischen Kalke werden zunächst in natürliche und künstliche hydraulische Kalke eingeteilt, je nachdem sie nämlich nur durch Brennen der in der Natur bereits fertig gemischten Rohsteine gewonnen werden oder erst durch umfangreiches Zusammenverarbeiten zweier oder mehrerer Materialien hergestellt werden müssen.

Zu den ersteren zählen:

1. der eigentliche hydraulische Kalk,
2. der Romanzement,
3. der Dolomit- oder Magnesiazement,

während als Vertreter der letzteren der Portlandzement und der Eisenportlandzement zu nennen sind.

1. Der eigentliche hydraulische Kalk.

Unter den natürlichen hydraulischen Kalken stehen sich der eigentliche hydraulische Kalk und der Romanzement sehr nahe, so daß sie fast unmerklich der eine in den anderen übergehen.

Der Prüfung, ob eigentlicher hydraulischer Kalk oder Romanzement vorliegt, liegt der Faktor zu Grunde, daß ersterer sich bei der Benetzung mit Wasser noch zu Hydrat ablöschen soll, während letzterer dies nicht mehr tut, sondern erst künstlich durch Zerkleinerungsmaschinen in ein feines Pulver übergeführt werden muß. In erster Linie hängt diese Eigenschaft von dem geringeren oder größeren Tongehalt ab, ohne daß indessen dies in allen Fällen wirklich entscheidend ist. Es wird also zunächst eine chemische Analyse des Rohmaterials nötig sein, um diesen Tongehalt erkennen und genauer unterscheiden zu lassen. Die einfache Calcimeterprüfung auf kohlensauren Kalk oder diejenige auf Kohlensäure, z. B. mittels des Mohrschen Apparates, ist hier nicht immer maßgebend, weil ja auch brauchbares dolomitisches Material vorliegen kann, welches anders zu beurteilen ist.

Die chemische Analyse darf sich aber hier nicht bloß auf Fest-

stellung des Gesamtgehaltes an Silikat (Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd) beschränken, sondern sie soll nunmehr diese drei Bestandteile auseinander halten. Demgemäß ist auch der Gang der Analyse ein wesentlich anderer wie beim Luftkalk.

Analyse des hydraulischen Kalkes. Zunächst wird von dem bei 105° C. getrockneten Material der Glühverlust[1]) in derselben Weise wie beim Luftkalk (S. 681) bestimmt und dann der Glührückstand mit Salzsäure zersetzt. Die salzsaure Flüssigkeit wird nunmehr auf dem Wasserbade bis zur vollkommenen Trockne eingedampft, wobei der nach und nach sich ausscheidende Rückstand gut mit einem Glasstabe zu verreiben ist, bis er sich zu lockeren, kleinen Bröckchen zusammenballt. Alsdann wird die Porzellanschale nebst Inhalt in einen Thörnerschen Trockenschrank gebracht und nochmals bei genau 110—115° C. mindestens zwei Stunden lang zur vollständigen Vertreibung der Salzsäure und Abscheidung der Kieselsäure nachgetrocknet.

a) Kieselsäure + Rest. Nach dem Trocknen läßt man abkühlen, betupft den Rückstand mit konzentrierter Salzsäure und läßt mehrere Stunden, am besten also über Nacht stehen. Dann füllt man die Schale bis zur Hälfte mit destilliertem Wasser, erwärmt auf dem Wasserbade und filtriert. Das Filtrat wird gleich in einem Literkolben aufgefangen und nach erfolgter Abkühlung bis zur Marke aufgefüllt.

Ist der Niederschlag rein weiß und hat man sich überzeugt, daß kein Sand darin ist (Knirschen unter dem Glasstab in der Porzellanschale!), so kann man ihn direkt noch feucht zur Einäscherung bringen. Dies muß aber vorsichtig geschehen, da Kieselsäure sehr leicht ist und gern zerstäubt. Nach vollständiger Einäscherung des Filterpapiers wird dann die Kieselsäure zur gänzlichen Austreibung ihres Wassers etwa 7—8 Minuten auf dem Gebläse geglüht. Resultat: SiO_2.

Zeigt dagegen die Kieselsäure eine gelblich-graue Verfärbung und hat man Sand konstatiert, so muß hier nochmals eine Scheidung zwischen löslicher, d. h. verbindungsfähiger Kieselsäure und dem unlöslichen, d. h. unwirksamen Rest bezw. Sand erfolgen. Zu diesem Zwecke bringt man den Niederschlag mitsamt dem Filter, ohne es einzuäschern, in dieselbe Porzellanschale zurück und erwärmt unter Zusatz von 200 ccm 10 proz. Sodalösung (wasserfreier Soda!) etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade. Die lösliche Kieselsäure wird hierbei vollständig wieder aufgelöst und man gewinnt als Rückstand den unwirksamen Rest bezw. Sand. Dieser wird wie vorher durch Dekantieren mit heißem Wasser ausgewaschen und dann nochmals mit heißer Sodalösung behandelt. Nunmehr wird vollständig abfiltriert. Im Filter haben wir Sand und Unlösliches,

[1]) Hydraulische Kalke zeigen meist einen Glühverlust bis zu 10 Proz.

welches direkt noch feucht verbrannt wird. Die beiden vereinigten Filtrate dagegen enthalten die gelöste, wirksame SiO_2.

Dieses gemeinsame Filtrat wird angesäuert, wiederum zur Trockne eingedampft und bei 110—115° C. zwei Stunden lang getrocknet. Darauf wird der Rückstand mit konzentrierter Salzsäure betupft, über Nacht stehen gelassen und darauf am nächsten Tage erst durch Dekantieren und dann im Filter mit heißem Wasser ausgewaschen. Resultat: SiO_2.

Mit Ätzalkalien darf man hier nicht operieren, da Lunge und Millberg in einer ausgedehnten Versuchsarbeit (Zsch. angew. Ch. 1897, 393; vgl. oben S. 597) nachgewiesen haben, daß Ätzalkalien auch die quarzige, unwirksame Modifikation der Kieselsäure erheblich angreifen.

Das ursprüngliche Filtrat von Kieselsäure + Sand und Unlöslichem im Literkolben wird nun zu 400 ccm, 300 ccm und 300 ccm herauspipettiert und in Bechergläser von 800 resp. 600 ccm Fassungsvermögen gebracht. Hiervon werden die 400 ccm zur Bestimmung der Gesamtsesquioxyde, des Kalkes und der Magnesia, die ersten 300 ccm zur Trennung der Sesquioxyde (Tonerde und Eisenoxyd) und die anderen 300 ccm zur Bestimmung der Schwefelsäure verwendet.

b) Sesquioxyde (Tonerde + Eisenoxyd). Die 400 ccm des Kieselsäurefiltrates werden mit ein paar Tropfen Salpetersäure versetzt, um etwa vorhandenes Eisenoxydul in Oxyd überzuführen, und bis zum Kochen erhitzt. Während des Kochens werden dann sofort Tonerde und Eisenoxyd mittels eines ganz geringen Überschusses von (kohlensäurefreiem) Ammoniak gefällt[1]). Zu viel Ammoniak würde etwas Tonerde wieder in Lösung bringen. Der Zusatz von Chlorammonium vor der Fällung ist nur bei sehr viel Magnesia nötig, da sonst bereits genügend davon infolge des Neutralisierens der salzsauren Lösung mit Ammoniak vorhanden ist. Nach dem Fällen wird das Becherglas sofort vom Feuer genommen, worauf sich der Niederschlag rasch absetzen wird. Der Niederschlag wird so schnell wie nur irgend möglich abfiltriert und ohne Dekantieren mit heißem Wasser direkt im Filter ausgewaschen, wobei man Sorge zu tragen hat, daß dabei der Niederschlag durch den Wasserstrahl der Spritzflasche immer wieder aufgerührt wird. Andernfalls legt sich die schleimige Tonerde zu dicht auf das Papier und hindert das rasche Filtrieren. Aus diesem Grunde ist auch streng zu vermeiden, daß der Niederschlag unausgewaschen, also etwa über Nacht, im Filter verbleibt und erst am nächsten Tage ausgewaschen wird. Nach beendetem

[1]) Man gibt so lange Ammoniak tropfenweise hinzu, bis ein Farbenumschlag ins Rotbraune erfolgt, d. h. nahezu neutralisiert ist. Dann genügt für die eigentliche Ausfällung ein ganz geringer Überschuß von Ammoniak. (Vgl. hierüber auch oben S. 593 und namentlich S. 621 f., wo nachgewiesen ist, daß ein nicht allzugroßer Überschuß von Ammoniak unschädlich ist. G. L.)

Auswaschen wird der Niederschlag noch feucht im Platintiegel bei heller Rotglut eingeäschert und als $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ gewogen. Zu scharfes Glühen ist hierbei zu vermeiden, da sonst ein Teil des Eisenoxyds leicht in Eisenoxydoxydul übergeht. Resultat: $Al_2O_3 + Fe_2O_3$.

c) In dem Filtrate von den Gesamtsesquioxyden werden dann nach erfolgter Ansäuerung mit Salzsäure der Kalk und die Magnesia bestimmt, wie bereits S. 411 ff. und 682 ff. beschrieben.

d) Trennung von Tonerde und Eisenoxyd. Der zweite Teil der Filtratflüssigkeit von der Kieselsäure, 300 ccm, wird zur Bestimmung des Eisenoxyds verwendet, was nach S. 384 geschieht.

e) Handelt es sich darum, neben dem Gehalt an Eisenoxyd auch noch etwa vorhandenes Eisenoxydul zu bestimmen, so nimmt man von der nur bei 100° C. getrockneten, aber nicht geglühten Ausgangssubstanz 2 g und zersetzt diese in einem Kölbchen mittels Schwefelsäure unter steter Zufuhr von Kohlensäure[1]). Hiernach spült man die trübe Flüssigkeit in einen Kolben von 400 ccm Fassungsvermögen, in welchen man vorher 1 g Natriumbikarbonat eingegeben hat, füllt bis zur Marke auf und schüttelt gut durch. Dann läßt man absitzen, pipettiert 200 ccm heraus und titriert sofort mit Chamäleonlösung. Resultat: FeO. Die restlichen 200 ccm Flüssigkeit filtriert man ab, reduziert sie wie oben vollends mit Zink und titriert wiederum mit Chamäleonlösung. Resultat: $Fe_2O_3 + FeO$. Man hat damit nebeneinander Fe_2O_3 und FeO bestimmt.

f) Der dritte Teil der Filtratflüssigkeit von der Kieselsäure wird in derselben Weise, wie S. 684 beschrieben, zur Bestimmung der Schwefelsäure verwendet.

Hat man es mit stark bituminösem Gestein zu tun, so ist es wohl angebracht, auch die Bestimmung auf Bitumen vorzunehmen. Diese kann genau nur in Form einer Elementaranalyse vor sich gehen.

Die Analyse hat nun zunächst nur gezeigt, in welcher Höhe dem Kalkstein ein Tongehalt beigemengt ist. Einen sicheren Schluß auf Unterscheidung des vorliegenden Materials in eigentlichen hydraulischen Kalk und Romanzement läßt sie aber nicht zu, nicht einmal einen solchen auf Brauchbarkeit des Materials.

Der Tongehalt ist nur dann wirksam, wenn er gleichmäßig durch die ganze Masse des Gesteins verteilt ist, und nicht etwa, wenn er, wie das auch wohl vorkommt, in Form von Nestern darin enthalten ist. Letztere Gesteine bieten dem Brennen große Schwierigkeiten und ergeben ein sehr ungleichmäßiges Produkt.

Über die Untersuchung von Mergeln für hydraulische Zwecke

---

[1]) Einen ausgezeichneten kleinen Kohlensäure-Entwicklungsapparat von Barge hat Verf. in der Tonindustrie-Ztg. 1896, S. 887 beschrieben.

gibt die ausgedehnte Untersuchung von Lunge und Schochor-Tscherny (Zsch. angew. Ch. 1894, 481) sehr leicht zu ermittelnde und vollkommen ausreichende Unterlagen.

Das Material wird in grobkörnigem Zustande 2 Stunden lang bei Weißglut geglüht, dann feinst gepulvert und erst mit verdünnter Salzsäure (1 : 3), dann mit 5 proz. Sodalösung gekocht. Es müssen sich danach in den beiden Flüssigkeiten die gesamte aufgeschlossene Kieselsäure und Silikate finden, während das unaufgeschlossene Silikat und die unlösliche Kieselsäure als Rückstand verbleiben. Letzterer soll dann, gleichsam als „negativer" Wertfaktor, getrocknet und geglüht einen möglichst geringen Bruchteil des Mergels bilden.

Die Unterscheidung dagegen des Materials in eigentlichen hydraulischen Kalk und in Romanzement kann nur auf dem Wege einiger Löschversuche vor sich gehen und hierzu gehört eine ziemliche Übung. Die Versuche geschehen mit heißem Wasser und in verdecktem Gefäß, um die Umsetzungswärme gehörig auszunutzen. Oftmals geht die Hydratisierung erst flott von statten, wenn man zur Kontaktwirkung zuerst ein Stückchen reinen Ätzkalk hydratisiert und darauf dann die Stücke hydraulischen Kalk auflegt.

Die eigentlichen hydraulischen Kalke löschen also unter Wasserbenetzung noch mehr oder minder zu Hydrat ab. Kleine, nicht zu Pulver zerfallene Knötchen weisen auf Tonnester oder Sand und Steine im Material hin. Sand und Steine wirken verschlechternd auf die Qualität des hydraulischen Kalkes. Tonknötchen dagegen können durch Zerreiben und Untermischen unter das Hydratpulver zuweilen sogar dessen Qualität als hydraulisches Mörtelmaterial erhöhen.

Bildet der hydraulische Kalk ein homogenes Gemenge, so hängt die Güte wesentlich von dem Gehalt an Kieselsäure ab. So besteht z. B. der berühmte Chaux du Theil fast ausschließlich aus kieselsaurem Kalk, während Tonerde und Eisenoxyd fast verschwinden. Man nennt darum solche Materialien auch wohl direkt „Kieselkalke".

Während diese Gesteinsmaterialien für hydraulischen Kalk sehr wertvoll sind, befriedigen sie nicht im selben Maße bei Verwertung zur Zementfabrikation, da der hohe Gehalt an Kieselsäure sehr leicht ein intensives Zerrieseln der Klinker bewirkt.

Im übrigen entscheiden über die Güte eines hydraulischen Kalkes naturgemäß einzig und allein die technischen Prüfungen auf Volumbeständigkeit und Festigkeit.

Die Eigenfestigkeit des hydraulischen Kalkes ist eine ziemlich mäßige. Demgemäß nimmt die Sandkapazität gegenüber dem Luftkalk ab und Mörtelmischungen 1 : 5 sind bereits fast immer denen von 1 : 3 an Festigkeit unterlegen.

Nach den Schweizer Normen für einheitliche Benennung, Klassifikation und Prüfung der hydraulischen Bindemittel sollen die Minimal-Festigkeiten des Normalmörtels (1 : 3 Sand) für

	Zug	Druck	
leichten hydraulischen Kalk	6 kg,	30 kg	pro 1 qcm
schweren - -	8 kg,	50 kg	

betragen und zwar nach einer Lagerungsfrist der Probekörper von 3 Tagen an der Luft und 25 Tagen unter Wasser.

Die Nacherhärtung ist eine nicht unerhebliche; sie geht bis reichlich zu zwei Jahren und mehr und kann Festigkeiten bis zu 30 kg für Zug und 250 kg für Druck erreichen.

Die Abbindezeit der hydraulischen Kalke ist sehr wechselnd. Gewöhnlich beträgt sie etwa 20—30 Stunden; doch kann sie selbst auf 3—4 Stunden hinunter-, andererseits aber auch wieder bis zu 10 Tagen hinaufgehen.

Die Volumbeständigkeit[1]). Hydraulische Kalke haben an der Luft fast ausschließlich kein eigentliches Lufttreiben gezeigt. Im Wasser dagegen können sich wohl Treiberscheinungen zeigen, und zwar infolge eines allmählich verlaufenden Nachlöschprozesses körniger Einschlüsse (überbrannter Kalkkörner, mangelhaft hydratisierter Mergelkörner).

Die übliche Wasserprobe ist wegen der zu langen Frist der Probe für die Praxis nicht ausreichend. Dagegen läßt sich die Volumbeständigkeit sehr gut und rasch durch 50° Wasser- oder feuchte Luftbäder (Dampfdarren) bestimmen. Beide Prüfungen sind ziemlich gleichwertig und der trocknen Darre entschieden vorzuziehen. — Die Volumbeständigkeitsprüfung darf natürlich erst nach erfolgtem vollständigen Abbinden des betreffenden Probekörpers erfolgen.

2. Romanzement.

Im wesentlichen Unterschiede von den vorstehenden eigentlichen hydraulischen Kalken löschen sich die Romanzemente bei Benetzung mit Wasser nicht mehr von selbst ab, sondern müssen, um als Bindemittel reaktionsfähig zu werden, zuvor auf Zerkleinerungsmaschinen fein gepulvert werden. Auch in der chemischen Zusammensetzung weichen sie meist durch höheren Tongehalt von den eigentlichen hydraulischen Kalken erheblich ab.

---

[1]) cf. Tetmajer, Methoden und Resultate der Prüfung der hydraulischen Bindemittel, Heft 6, 1893.

Die analytische Untersuchung der Romanzemente vollzieht sich genau in derselben Weise, wie bereits beim hydraulischen resp. Luftkalk genauer beschrieben. Der Tongehalt steigt in den betreffenden Materialien in dem Maße, daß er im Durchschnitt sich zum Kalk etwa wie 1 : 1,2 bis 1,6 verhält. Letztere Verhältniszahl, also der Quotient „Kalk : Gesamtsilikat" heißt „hydraulischer Modul".

Die Analyse von Romanzementen wird also etwa folgende Zahlen ergeben:

Kieselsäure	24—27 Proz.
Tonerde	8—10 -
Eisenoxyd	3— 6 -
Kalk	48—59 -
Magnesia	bis 3 -
Schwefelsäure	. . . .
Alkali	. . . .

Liegt die chemische Zusammensetzung in den vorstehenden Grenzwerten, so kann man daraus schon mit ziemlicher Sicherheit auf eine brauchbare Ware schließen, obwohl naturgemäß auch hier nur die mechanischen Eigenschaften, insbesondere also Abbinden, Volumbeständigkeit und Festigkeit zu entscheiden haben.

Bei der Untersuchung der Rohsteine ist auch hier wieder auf möglichst große Gleichmäßigkeit in der chemischen Zusammensetzung zu sehen, da der Stein direkt aus dem Bruche in den Ofen wandert, ein künstlicher Ausgleich also, wie z. B. beim Portlandzement, ausgeschlossen ist.

Da Romanzement erst künstlich zu feinem Pulver zerkleinert werden muß, so ist die Prüfung auch auf die Mehlfeinheit des Zementes zu erstrecken; denn mit wachsender Feinheit des Kornes wächst auch die Festigkeit des daraus hergestellten Mörtels. Romanzement wird nun nicht bis zur Sinterung gebrannt, also nicht vollständig bis zur höchsten Dichte gebracht. Demgemäß ist das Brennprodukt noch ziemlich locker und das daraus gewonnene Zementmehl verhältnismäßig weich und „unfühlbar".

Die technischen Prüfungen nimmt man zweckmäßig an der Hand der dafür ausgearbeiteten österreichischen Normen vor. Darnach sind Romanzemente Erzeugnisse, welche aus tonreichen Kalkmergeln durch Brennen unterhalb der Sintergrenze gewonnen werden und bei Benetzung mit Wasser sich nicht mehr löschen, daher durch mechanische Zerkleinerung in Pulverform gebracht werden müssen.

Das spezifische Gewicht der Romanzemente variiert zwischen 2,7 bis zu 3,0, höchst selten darüber. Der Glühverlust beträgt bis zu 5 Proz. Die Farbe ist gelblich bis rötlichbraun.

Da Romanzemente begierig Wasser und Kohlensäure aufnehmen, so müssen sie bis zur Prüfung in gut verschlossenen Behältern aufbewahrt werden, weil sie sonst in ihren Eigenschaften Einbuße erleiden.

Romanzemente binden in der Regel ziemlich rasch ab; der Erhärtungsbeginn fällt für die Raschbinder innerhalb 7 Minuten, für Mittelbinder bis zu 15 Minuten und für Langsambinder über 15 Minuten hinaus. Die Prüfung auf Abbinden erfolgt in der Weise wie auch beim Portlandzement (cf. diesen!).

Romanzemente sollen volumbeständig sein, d. h. ihre beim Erhärten einmal angenommene Form nicht verändern. Ein 24 Stunden nach dem Anmachen resp. nach erfolgtem Abbinden unter Wasser gelegter Kuchen soll weder Kanten- noch Netzrisse oder Verkrümmungen erhalten (Prüfungsdauer: 28 Tage). Außer dieser Normenprobe sind aber, um schneller zu einem Resultat kommen zu können, einige beschleunigte Prüfungen üblich geworden. Diese bestehen in einer 75°-Warmwasser- und 75°-Dampfdarrprobe, während die 100°-Proben (wie beim Portlandzement) sowie die Glühprobe selbst von ganz guten Romanzementen nicht immer bestanden werden. Die beschleunigten Prüfungen sollen eine 6-Stundendauer haben und 24 Stunden nach dem Anmachen des Kuchens, jedenfalls aber immer erst nach erfolgtem Abbinden, vorgenommen werden. Halten die Kuchen die 75° Proben nicht aus, so sind sie weiter noch bei 50° zu prüfen.

Die Mahlung der Romanzemente soll möglichst fein sein; es sollen mindestens 64 Proz. Feinmehl durch ein Sieb mit 2500 Maschen pro 1 qcm und mindestens 82 Proz. durch ein Sieb mit 900 Maschen pro 1 qcm hindurchgehen.

Die Bindekraft und Festigkeit des Romanzementes ist für Zug und Druck zu prüfen, wie noch näheres darüber beim Portlandzement gesagt ist. In Normalmörtelmischung (1 Zement : 3 Sand) sollen gute Romanzemente nach 7 resp. 28 Tagen Erhärtung (die ersten 24 Stunden an feuchter Luft, die folgenden Tage unter Wasser) die nachstehenden Minimalfestigkeiten erreichen:

	nach Tagen	Zug- festigkeit	Druck-	
Raschbinder	7	4 kg	—	pro 1 qcm.
	28	8 -	60 kg	
Mittel- und Langsambinder	7	5 -	—	
	28	10 -	80 kg	

Indessen überragen die wirklichen Festigkeiten bester Romanzemente diese minimalen Normenzahlen ganz erheblich. Die Festigkeiten können bis zu 20 resp. 180 kg nach 28 Tagen steigen. Die Nacherhärtung geht

meist bis zu einem Jahre vorwärts und erreicht Festigkeiten bis zu 30 resp. 300 kg für Zug resp. Druck.

Auch die Eigenfestigkeit der Romanzemente ist gegenüber den eigentlichen hydraulichen Kalken eine erheblich höhere und beträgt, auf Zug geprüft, nach 7 Tagen 12—15, nach 28 Tagen 20—30 kg pro 1 qcm.

3. Dolomit- bezw. Magnesiazement.

Enthält ein Kalkstein größere Mengen von kohlensaurer Magnesia, so heißt er „dolomitisch". Der reine Dolomit ist ein Gemenge von $CaCO_3 + MgCO_3$, von der chemischen Zusammensetzung: $CaCO_3$ 54,3 Proz. $MgCO_3$ 45,7 Proz. Indessen ist dieser Normaldolomit durchaus nicht der beste für die Verwendung als Mörtelmaterial. Vielmehr werden solche mit 8 bis 10 Proz. Tongehalt meist günstiger sein. Das liegt an folgendem Umstande. Das Brennen des dolomitischen Steines darf 400° C. nicht überschreiten, da unter dieser Brennzone nur die Magnesia, nicht aber der Kalk die Kohlensäure entbindet. Würde sich viel Ätzkalk bilden, so würde dieser später unter Wasser zu lockerem Kalkbrei ohne jegliche Festigkeit werden und das Gefüge des Mörtels empfindlich schädigen. Hier greift der Tongehalt wirksam ein, indem er den etwa gebildeten Kalk ebenfalls hydraulich macht. Das wirkt derart günstig, daß man bei mangelndem Tongehalt diesen durch Zusatz einer Puzzolane, z. B. fein gestoßenes Ziegelmehl, künstlich hydraulich macht. — Die Magnesia selbst hat ihrerseits die Fähigkeit, bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk unter Wasser zu erhärten.

Über die Brauchbarkeit dolomitischer Gesteine entscheidet zunächst also die Analyse. Gesteine unter 10 Proz. MgO sind von vornherein minderwertig, solche mit einem Tongehalt bis zu 10 Proz. entsprechend höher zu bewerten.

Sodann ist ein Brennversuch mit dem Material zu machen, wobei also wesentlich nur die Magnesia, der Kalk aber nur soweit entsäuert sein soll, als der Gehalt an Tonsubstanz zu binden vermag. Mit diesem gebrannten Material werden dann die entsprechenden Versuche auf Abbinden, Volumbeständigkeit und Festigkeit gemacht, zu welchem Zwecke das Brenngut, da es sich bei Benetzung mit Wasser kaum oder überhaupt nicht von selbst ablöscht, entsprechend fein zu mahlen ist.

Die Bindezeit des Dolomitzementes ist meist eine mittlere, 3 bis 12 Stunden. Die Farbe ähnelt sehr derjenigen des schweren hydraulischen Kalkes. Das spezifische Gewicht beträgt ca. 2,7.

In der Festigkeit, wie überhaupt im allgemeinen steht der Dolomitzement zwischen den eigentlichen hydraulischen Kalken und dem Romanzement. Der Normalmörtel (1 Zement : 3 Sand) eines vom Verf.

wiederholt geprüften Zementes betrug nach 28 Tagen (7 Tage an der Luft, 21 Tage unter Wasser belassen) im Mittel 12 kg. Mit 5 Teilen Sand wurde immer noch eine Festigkeit von 9 kg pro 1 qcm konstatiert. — Die Eigenfestigkeit ist nicht bedeutend; im Gegenteil verträgt dieses Material sogar einen recht reichlichen Sandzusatz.

B. Künstliche hydraulische Kalke (Portlandzement etc.).

Während die sämtlichen vorstehenden Mörtelmaterialien genau so zum Brennen und später zur Verarbeitung gelangen, wie sie von der Natur gemischt sind, bedürfen die künstlichen hydraulischen Kalke, als deren vornehmster Repräsentant der Portlandzement gilt, erst einer eingehenden und umfangreichen Bearbeitung, da sie meist aus zwei oder mehreren Komponenten, Kalkstein, Mergel und Ton etc., zusammengesetzt bezw. gemischt werden müssen.

Von den in Frage kommenden Materialien ist die chemische Analyse der Kalksteine und Mergel schon genügend besprochen (S. 673 ff.). Die des Tones[1]) vollzieht sich in derselben Weise, nur daß der Ton vorher, da er durch Salzsäure nicht zersetzlich ist, durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali aufgeschlossen werden muß. Zu diesem Zwecke wägt man in einen geräumigen, schlanken Platintiegel 10 g eines Gemisches von 50 Teilen Kaliumkarbonat, 50 Teilen Natriumkarbonat und 5 Teilen Kalisalpeter ein, welches vorher im Porzellanmörser möglichst fein zerrieben wurde. Dann wägt man auf einem Tarierblech 2 g Ton ab, welcher ebenfalls fein gepulvert (Achatmörser!) und dann bei 105° C. getrocknet ist, und gibt diesen ebenfalls in den Platintiegel, wo er zusammen mit dem Alkalikarbonat mittels Platinstabes gut durchgemischt wird. Die Masse muß durchaus homogen aussehen und darf den Platintiegel, welcher mehr hoch als breit zu wählen ist, kaum bis zur Hälfte füllen, da die schmelzende Masse leicht spritzt. Hierauf bringt man den Tiegel zuerst auf eine ganz kleine Flamme, welche nur vorsichtig und nach und nach zu verstärken ist. Die Masse fällt dabei etwas zusammen und bildet schließlich einen dunkelglühenden Kuchen mit starren, krustenartig abgeschmolzenen Rändern. In diesem Zustande, dem Sinterprozeß, bei welchem das eigentliche Aufschließen des Tones durch das kohlensaure Alkali bewirkt wird, soll man die Masse reichlich $^1/_2$ Stunde belassen und sie dann erst bis zum wirklichen, ruhigen Fluß herunterschmelzen, was in etwa $^1/_4$ Stunde geschieht, event. unter Zuhilfenahme der Gebläselampe. Darauf läßt man erkalten und bringt dann den Tiegel nebst Schmelze in mit Salzsäure angesäuertes Wasser (geräumige Porzellan-

[1]) Vergl. hierzu auch S. 574 ff.

oder besser Platinschale!) und weicht auf dem Wasserbade auf. Der Tiegel wird dann herausgenommen und gut abgespült, während man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne dampft und damit, wie beim hydraulischen Kalk näher beschrieben, weiter verfährt. Hatte die Schmelze ein blaugrünes Aussehen, so deutet das auf Mangan und muß event. auch dieses ermittelt werden, was am besten durch die bekannte, im II. Bande unter „Eisen" näher beschriebene Natriumacetatmethode geschieht, bei der Eisenoxyd und Tonerde zusammen gefällt werden, während das Mangan in Lösung bleibt und dann durch Bromwasser als Peroxyd ausgefällt wird[1]). Im Filtrate sind Ca O und Mg O, die, wie S. 682 f. angegeben, bestimmt werden.

Die chemische Zusammensetzung der Rohmaterialien für Portlandzement kann eine sehr verschiedene sein, weil von vornherein ja die künstliche Aufbereitung einen eventuellen Ausgleich ganz oder doch zum größten Teil ermöglicht. Am besten eignen sich die Mergel, vom Kalkmergel bis zum Tonmergel hinüber, da sie bereits von der Natur in günstiger Weise vorgemischt sind, vorausgesetzt natürlich, daß die Mischung eine gleichmäßige ist.

Die chemische Analyse allein (Schmelzen mit Alkalikarbonat) gibt also nicht immer Aufschluß über die Brauchbarkeit eines Tones. Zunächst ist allerdings bei einem Tone darauf zu achten, daß er einen nicht zu hohen Gehalt an Magnesia und Schwefelsäure bezw. Schwefelkies aufweist, da diese beiden Stoffe event. die Volumbeständigkeit des Zementes arg schädigen können. Wie hoch dieser Gehalt sein darf, kann man nicht so ohne weiteres sagen, da es darauf ankommt, ob und inwieweit der gleichfalls zur Verwendung kommende Kalkstein ebenfalls mit Magnesia und Schwefelkies belastet ist. Und ferner sprechen hier auch die Mengenverhältnisse mit, in welchen Ton und Kalkstein gemischt werden. Jedenfalls sind 3—4 Proz. Magnesia und 2—3 Proz. Schwefelsäure im Ton gemeinhin nicht zu beanstanden.

Während nun die vollständige Analyse wenigstens einen sicheren Aufschluß über Magnesia- und Schwefelsäuregehalt[2]) gibt, läßt sie über den Gehalt an quarziger Kieselsäure, d. h. Sand, zunächst im Stiche[3]). Sand aber, besonders in größeren Mengen und merklicher Korngröße, wirkt in der Rohmasse des Portlandzementes wie Ballast, da er sich im Sinterprozeß nicht gut aufschließt. Nur ein ganz besonders feines Mahlen der Rohmatertalien kann diesen Fehler wieder etwas beseitigen. Da dies aber viel Kraft erfordert, so versuchte man früher, diesen Sand

[1]) Bei allen Schlackenanalysen z. B. muß unbedingt auch das Mangan bestimmt werden.

[2]) Schwefelkies wird durch den Zusatz von Salpeter beim Schmelzen oxydiert.

[3]) Vgl. darüber S. 596 f. G. L.

durch Abschlämmen des Tones zu beseitigen. Aber das kostet auch wieder viel Geld, da das künstlich beigefügte Schlämmwasser natürlich nachher wieder zum größten Teil beseitigt werden muß. Man verwirft also lieber sehr sandreiche Tone oder wendet etwas mehr Kraft (Kesselkohle) zum Feinmahlen der Materialien an.

Über den Sandgehalt eines Tones gibt eine Schlämmanalyse entsprechende Auskunft (vgl. S. 575). Zu diesem Zwecke wägt man 50 g des getrockneten und nur gröblich zerstoßenen Tones in eine geräumige Porzellanschale und übergießt mit Wasser und roher Salzsäure (3 : 1). Hierauf bringt man die Schale aufs Feuer und kocht etwa 3 Stunden. Dann läßt man erkalten, gießt die salzsaure Flüssigkeit vorsichtig ab und schlämmt nun den Rückstand weiter mit Wasser aus. Das kann ganz einfach am raschesten und für den vorliegenden Zweck auch vollkommen genügend von Hand geschehen, indem man einen mäßigen Wasserstrahl in die Schale einfließen läßt, dabei den Rückstand mit den Fingern vorsichtig verreibt und entsprechend den Tonschlamm aus dem Ausguß der Schale abgießt, bis der klare Sand allein zurückbleibt. Dies einfache Handverfahren hat den Vorteil, daß man den Sand leichter und genauer rein vom Ton herausbekommt, während die Anwendung von Apparaten nur die mazerierende Wirkung des strömenden Wassers, also eine allzu geringe mechanische Wirkung zur Grundlage hat. Oftmals aber haftet der Ton so fest am Sande, daß selbst ein Abrauchen mit Schwefelsäure oder ein Kochen mit Sodalösung den Sand nicht völlig frei von Ton zu machen vermag, geschweige denn das schwache Abweichen langsam fließenden Wassers.

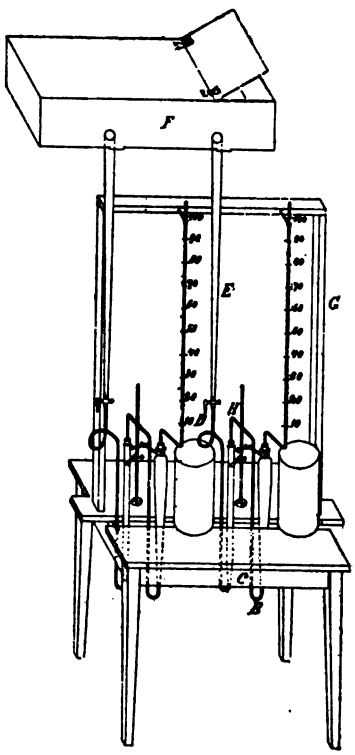
Fig. 135.

Will man dennoch zu einem Apparate greifen, so kommen hierfür der Schulzsche und der Schönesche Apparat in Betracht.

Der Schulzsche Apparat (Fig. 135) ist sehr handlich; er besteht aus einem Kelchglase mit Ausfluß am oberen Rande, in welches bis zum Boden herab zentral ein Glasrohr mit mäßig ausgezogener Spitze und Trichteransatz heruntergeführt ist. Darüber ist ein Wasserbehälter angebracht, aus welchem das Wasser durch das Trichterrohr von unten her in das Kelchglas eintreten und dieses bis zum Ausguß durchströmen kann. Den Zufluß des Wassers regelt man nach dem Abfluß aus dem Kelchglase. — Bevor man zu dem eigentlichen Schlämmversuch schreitet, gibt man den Tonschlamm nebst Sandrückstand in das Kelchglas ein und läßt dann erst das Wasser durchfließen.

Der Schönesche Apparat (Fig. 136)[1]) ist etwas komplizierter gestaltet, ohne indessen genauer zu arbeiten. Er besteht aus dem Schlämmtrichter von ca. 50 cm Länge mit nach aufwärts gebogenem Zuflußrohr. Auf dem Schlämmtrichter ist ein 100 cm langes N-förmig gebogenes Piëzometerrohr mit Teilung aufgesetzt, welches im Scheitelpunkte der nach unten gerichteten Biegung ein kleines, kreisrundes Loch hat. Nachdem der Schlämmrückstand in den Schlämmtrichter eingebracht ist, läßt man wieder das Wasser durch das Zulaufsrohr *E* den Trichter von unten nach oben durchströmen. Man hat hier nur noch den Vorteil, ganz genau die Stromgeschwindigkeit resp. den Druck des Schlämmwassers im Piëzometerrohr ablesen, d. h. also unter ganz bestimmten und gleichmäßigem Druck schlämmen zu können.

Fig. 136.



Hat man auf die eine oder die andere Art den Sand völlig frei vom Ton erhalten, so spült man ihn in ein ganz kleines Porzellanschälchen und trocknet ihn zuerst auf dem Wasserbade, sodann im Trockenschrank.

Will man die Korngrößen des Sandes ermitteln, so kann das entweder durch Sieben des trocknen Sandes oder dadurch geschehen, daß man im Schöneschen Apparat nacheinander unter verschiedenem, d. h. verstärktem Druck schlämmt und die übergehenden Produkte einzeln auffängt und für sich weiterverarbeitet.

Bei der Trennung des Sandes unterscheidet man

Schluff:	Korngröße	bis	0·025 mm
Staubsand:	-	-	0·040 -
Feinsand:	-	-	0·200 -
Grobsand:	-	über	0·200 -

[1]) Der größte Teil der nachstehenden Figuren ist uns von dem Chemischen Laboratorium für Tonindustrie, Prof. Dr. H. Seger und E. Cramer in Berlin NW 5, welches fast alle hier beschriebenen Apparate liefert, überlassen worden.

Die vollständige Analyse gibt, sofern ein normaler, gebrauchsfähiger Ton vorliegt, ein ziemlich genaues Bild von dem daraus zu fabrizierenden Zemente.

Tone mit viel Kieselsäure resp. Sand haben zunächst die Unannehmlichkeit, daß die erbrannten Zementklinker sehr leicht zerrieseln und dann einen minderwertigen Zement ergeben, sobald man nicht dies Zerrieseln durch Benetzen mit Wasser sofort zum Stillstand bringt. Die Festigkeit solcher Zemente ist auch im Anfang der Erhärtung eine mäßige, dagegen schreitet die Nacherhärtung, wenn auch langsam, so doch energisch und sehr stetig bis zu 2 Jahren vorwärts und gibt auch dann erst nur sehr wenig nach. Die Bindezeit dieser Zemente ist lang.

Tone mit viel Tonerde und Alkalien (kohlensauren und Ätzalkalien) ergeben im Gegensatz zu kieselsäurereichen Zementen ein schnelles, ja rapides Abbinden, ihre Festigkeitsergebnisse sind weniger günstig wie diejenigen der Langsambinder. Es erklärt sich das daraus, daß eben in der z. Tl. überkurzen Bindezeit die einzelnen Partikelchen solcher Zemente nicht Zeit genug haben, sich möglichst dicht aneinander resp. an die Sandkörnchen anzulagern. Tone mit viel Tonerde und Alkali werden vorzugsweise, unter weiterhin noch schwächerem Brennen der Rohmasse, zur Fabrikation von eigentlichen Schnellbindern und Gießzementen verwendet.

Tone andererseits mit höherem Gehalt an Gips oder Schwefelkies geben unter Umsetzung der Schwefelsäure mit den Alkalien zu schwefelsaurem Alkali wieder langsam bindende Zemente. Enthält der Ton nicht selbst Schwefelsäure, so fügt man event. später dem fertigen Zemente solche in Form von Gips zu, jedoch nur bis zu 2 Proz., da viele Zemente bei höherem Gipszusatz Neigung zum Treiben zeigen.

Auch für die technische Aufbereitung der Rohmaterialien spielt die chemische Zusammensetzung der Tone insofern eine wichtige Rolle, als plastische Tone nur leichteren Brand erfordern und festere Ziegel geben, während z. B. sandige Tone, besonders gar in Verbindung mit einem dichten, harten und reinen, d. h. hochprozentigen Kalkstein ein sehr unplastisches Material für die Ziegelung des Zementrohmehls ergeben. Bei der Begutachtung der Tone ist darauf ein erheblicher Wert zu legen. —

Die Fabrikation selbst des Portlandzementes kann hier natürlich nur skizzenhaft gestreift werden[1]).

Kalkstein und Ton werden in bestimmten Mengen zusammen ge-

[1]) Man lese hierüber nach in: Naske, Die Fabrikation des Portlandzementes, oder: Dr. Schoch, Die moderne Aufbereitung der Mörtelmaterialien.

wogen, dann zerkleinert und aus dem hierdurch gewonnenen Rohmehl werden Ziegel geformt. Diese werden noch feucht oder lufttrocken resp. künstlich gedarrt in die Brennöfen gebracht und hier bis zur Sinterung gebrannt. Die Klinker werden dann wieder auf Zerkleinerungsapparaten möglichst fein gemahlen und ergeben schließlich den Portlandzement, welcher das wertvollste aller bisher bekannt gewordenen Mörtelmaterialien bildet und in seiner Vielseitigkeit bei der Verwendung vielleicht einzig dasteht.

Analytisch interessiert uns hierbei nur die Zusammensetzung des Zementes im gebrannten wie im ungebrannten Zustande d. h. des Klinkers und des Rohmehls.

Die Analyse des Klinkers bezw. Zementes führt Verf. genau in derselben Weise durch wie die des Tones, nur daß das Aufschließen mit Alkalikarbonat unterbleibt.

Soll das Rohmehl nur auf Gehalt an Ton und Kalkstein resp. Kalk untersucht werden, so genügt die Ausführung der Analyse, wie sie für tonhaltigen Kalkstein, Mergel u. s. w. unter I. A. 2. (Genaue Analyse) S. 682 gegeben ist. Sollen dagegen im Zementrohmehl genau dieselben Einzelbestimmungen ausgeführt werden wie beim Zement bezw. beim Ton, so ist das Rohmehl unbedingt mit Alkalikarbonat aufzuschließen. Ein einfaches Glühen, selbst auf der stärksten Gebläselampe, genügt für viele Materialien durchaus nicht!

Über die Handhabung der Analysen von Zement und Zementrohmehl finden sich interessante Zusammenstellungen von Hillebrand im Journal of the Soc. of Chemic. Ind. 1902, 12 und 1221, wo es sich darum handelt, eine vollkommen genaue und dabei doch sehr schnelle Normalanalyse auszuführen. Aus einer ganzen Reihe von Zement- und Rohmehlanalysen verschiedener Chemiker hat Hillebrand die folgenden Normalmethoden für Zementanalyse ausgearbeitet.

Von dem zu untersuchenden Zement wird $^1/_2$ g in einen Platintiegel eingewogen und 15 Minuten lang auf einer starken Gebläselampe geglüht. Die Masse wird mit Salzsäure zersetzt und vom ungelösten Rest abfiltriert, welch letzterer für sich dann erst noch durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen wird. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen und mit dem ersten Filtrate vereinigt.

a) Kieselsäure: Die vereinigten Lösungen werden eingedampft und die dabei ausgeschiedene Kieselsäure abfiltriert. Das Filtrat wird wiederum eingedampft und etwa noch sich ausscheidende Kieselsäure ebenfalls abfiltriert. Die beiden Kieselsäuren werden getrocknet, 30 Minuten auf dem Gebläse geglüht und alsdann gewogen. Hiernach wird die Masse mit 10 ccm Flußsäure und 4 Tropfen Schwefelsäure abgeraucht und der nachbleibende Rest geglüht und gewogen.

Aus der Differenz: Gesamtkieselsäure abzüglich Rest ergibt sich der wirkliche Gehalt an eigentlicher Kieselsäure.

b) Sesquioxyde. Das Filtrat von der Kieselsäure wird mit kohlensäurefreiem Ammoniak übersättigt und der Überschuß daran weggekocht[1]). Die Niederschläge werden abfiltriert, ein wenig ausgewaschen, mit Salzsäure wieder zersetzt und Tonerde-Eisenoxyd nochmals durch Ammoniak gefällt. Nach erfolgtem Abfiltrieren und Auswaschen wird der Niederschlag 10 Minuten auf dem Gebläse geglüht[2]).

c) Eisenoxyd. Zur Trennung des Eisenoxyds von der Tonerde wird der geglühte Anteil beider Sesquioxyde im Platintiegel mit 10 g saurem schwefelsaurem Kali niedergeschmolzen und die Schmelze mit heißem Wasser und verdünnter Salzsäure aufgenommen. Die etwa noch vorhandene Kieselsäure wird abfiltriert, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff reduziert, dessen Überschuß durch Behandeln mit Kohlensäure entfernt und das Eisen mit Chamäleonlösung titriert[3]).

d) Kalk. Die beiden Filtrate von den Sesquioxyden (b) werden vereinigt, zum Kochen gebracht und der Kalk mittels Ammoniumoxalat daraus ausgefällt. Nach kurzem Absitzenlassen wird der Niederschlag filtriert und im Platintiegel schwach geglüht. Hierauf wird er mit Salzsäure zersetzt und aus der Lösung etwa vorhandene Tonerde durch Ammoniak abgeschieden. Das Filtrat wird zur zweiten Fällung des Kalkes wiederum gekocht und mit Ammoniumoxalat versetzt. Der ausgeschiedene und filtrierte Kalk wird auf der Gebläselampe geglüht und als CaO gewogen (vgl. S. 411). Oder aber man titriert die verbrauchte Oxalsäure mit Chamäleonlösung und bestimmt aus dessen Verbrauch den Kalk.

e) Magnesia. Die vereinigten beiden Filtrate vom Kalk werden eingeengt, Natriumphosphat hinzugefügt, gekocht, wieder abgekühlt und mit Ammoniak erst tropfenweise, dann im Überschuß versetzt. Alle diese Operationen werden in einem Kolben vorgenommen und zum Schluß durch Schütteln desselben das Absitzen des Niederschlages befördert. Nach ein paar Stunden wird abfiltriert, in verdünnter Salzsäure gelöst und die ganze Fällung wie vorstehend wiederholt. Das Glühen erfolgt ebenfalls auf dem Gebläse (vgl. S. 414).

f) Schwefelsäure. Die Bestimmung erfolgt durch Lösen eines Grammes Substanz in Salzsäure, Filtrieren, Kochen, Fällen mit Baryumchlorid etc. etc. Vgl. S. 275.

---

[1]) Hierdurch wird freilich die Tonerde leicht schleimig und läßt sich dann nur sehr schlecht filtrieren bezw. auswaschen. Vgl. S. 621 f.

[2]) Das Glühen auf dem Gebläse erscheint nicht richtig, da hierbei Eisenoxyd in Eisenoxydoxydul übergeht.

[3]) Bequemer ist das S. 593 f. beschriebene Verfahren. G. L.

g) Schwefel. 1 g Substanz wird mit kohlensaurem Natron (und etwas Kalisalpeter) geschmolzen, die Schmelze mit heißem Wasser aufgenommen, filtriert, angesäuert und mit Baryumchlorid gefällt etc. etc.

Daß auf die vorstehende Weise zweifellos ein ganz gutes Resultat zu erzielen ist, muß ohne weiteres zugegeben werden. Daß aber die doppelten Fällungen durchaus nötig, muß ebenso bestritten werden. Im ganzen ist die Analyse dadurch jedenfalls ziemlich umfänglich geworden.

Verf. hat diese Methode mit der seinigen verglichen und keinerlei nennenswerte Differenzen in den Ergebnissen gefunden: das Maximum war ca. 0,127 Proz. Es wird eigentlich mit viel zu wenig Substanz gearbeitet. Auch wird das Trocknen der Kieselsäure zwischen 110 bis 115° gänzlich vermieden, wodurch freilich die doppelte Bestimmung der Kieselsäure nötig wird. Die doppelte Kalkfällung erscheint gleichfalls überflüssig. Verf. bekommt eher ein Manko an Kalk als ein Plus.

Das Trocknen der Kieselsäure resp. deren Überhitzung findet sich dagegen bei Stanger und Blount (Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, 1216). Aber diese gehen gleich bis 200° C. Sie vergessen hierbei, daß über 120° C. Eisenchlorid flüchtig wird. Und Hillebrand hat bei seiner Nachprüfung auch einen Verlust an Kieselsäure bis zu $^2/_3$ Proz. gefunden.

Stanger und Blount legen Wert darauf, daß beim Trocknen die Schicht der Substanz in der Schale nur ganz dünn ausgebreitet ist, was sofort als richtig anzuerkennen ist. Kieselsäure, Sesquioxyde und Kalk werden von ihnen nur einmal bestimmt. Das Filtrat vom Kalk dampfen sie ein, unter Zusatz von 40 bis 50 ccm Salpetersäure (vom spez. Gewicht 1,4), und verjagen die Ammoniumsalze durch Abrauchen. Dann nehmen sie den Rückstand mit Wasser und etwas Salzsäure auf und fällen schließlich, wie üblich, mit Phosphorsalz. Die Veraschung nehmen sie im feuchten Zustande vor, was allen sonstigen Literaturangaben widerspricht.

Von sonst noch im Zement zu bestimmenden Substanzen ist schließlich Kali und Natron zu nennen.

a) Kommt es nur auf den Gehalt an Gesamtalkali an, so glüht man nach A. Herzfeld 10 g Zement nochmals auf dem Gebläse, zieht nach dem Erkalten mit Wasser aus und leitet in die wäßrige Lösung Kohlensäure ein, um den Kalk als kohlensauren Kalk niederzuschlagen. Dann filtriert man, säuert das Filtrat mit wenig Salzsäure an, dampft zur Trockene und versetzt mit neutralem Ammoniumkarbonat. Hierauf filtriert man und erhält durch vorsichtiges Abdunsten des Filtrates und schwaches Glühen des Rückstandes im Platintiegel die Alkalien als Chloride.

b) Will man ganz genau verfahren und schließlich beide Alkalien getrennt nebeneinander bestimmen, so zersetzt man nach W. Michaëlis

2 g der feinst gepulverten und in einer Platinschale mit Wasser aufgeweichten Substanz mit konz. Schwefelsäure und Flußsäure (1 : 20), dampft auf dem Wasserbade ein und raucht die überschüssige Schwefelsäure vorsichtig über freiem Feuer ab. Der Rückstand wird in heißer Salzsäure gelöst und dann werden Tonerde, Eisenoxyd und Kalk zusammen mit Ammoniak und Oxalsäure gefällt. Das Filtrat von diesem Niederschlage wird eingedampft und der Überschuß an Ammoniaksalzen wieder vorsichtig abgeraucht. Nun nimmt man den Rückstand mit ganz wenig Wasser auf, gibt ca. 20 ccm Schaffgotschscher Lösung[1]) hinzu und filtriert nach 24stündigem Stehenlassen die ausgeschiedenen Magnesiasalze ab, indem man mit ca. 30 ccm derselben Lösung nachwäscht. Das Filtrat dampft man zur Trockene, glüht schwach, nimmt mit Wasser auf, versetzt mit ganz wenig Ammoniak und filtriert wiederum. Im Filtrate hat man nunmehr nur noch die Alkalien als Sulfate. Man spült in einen Platintiegel, dunstet vorsichtig ab und glüht ganz schwach. Resultat: $K_2SO_4 + Na_2SO_4$.

Dann löst man den Tiegelinhalt wieder in verdünnter Salzsäure, versetzt mit Platinchlorid und dampft auf dem Wasserbade bis ca. zu 1 ccm ab. Hierauf löst man die Natriumverbindung durch eine Mischung von 3 Teilen absolutem Alkohol und 1 Teil Äther, filtriert das rückständige Kalisalz ab und wäscht mit der gleichen Mischung nach. Das Filter wird nun zusammen mit dem Niederschlage eingeäschert und im Wasserstoffstrom schwach geglüht. Hierbei reduziert sich das Platinchlorid zu metallischem Platin. Das eingeäscherte Filter mit Platin und dem nebenbei gebildeten Kaliumchlorid wird auf ein neues Filter gebracht und mittels recht wenig Wasser das Kaliumchlorid ausgewaschen; es bleibt also auf dem Filter schließlich nur das metallische Platin zurück, welches getrocknet, geglüht und gewogen wird. Aus seinem Gewicht rechnet man auf Kalium um und hieraus wieder auf Kaliumsulfat. Das Natriumsulfat berechnet sich dann als Differenz vom Gesamtalkalisulfat[2]).

Da ein hoher Gehalt an Magnesia den Zement als Treiber verdächtigt, so hat man zuweilen nur auf diese zu prüfen und schlägt dazu das folgende abgekürzte Verfahren ein. Man zersetzt 2 g Zement mittels Salzsäure in einer geräumigen Porzellanschale, füllt bis zur Hälfte mit Wasser, erhitzt zum Sieden und fällt neben der bereits ausgeschiedenen Kieselsäure mittels Ammoniak und Oxalsäure auf einmal Tonerde,

[1]) Eine Lösung von 235 g kohlensauren Ammons und 180 ccm Ätzammons vom spez. Gewicht 0,92 in 1000 ccm Wasser.

[2]) Vgl. über die von den Kalispezialisten angewendete Art der Kalibestimmung S. 525 ff.

Eisenoxyd und Kalk. Die trübe, mit den Niederschlägen durchsetzte Flüssigkeit spült man in einen Literkolben, kühlt unter der Wasserleitung ab, füllt bis zur Marke auf und schüttelt tüchtig durch. Hierauf läßt man absetzen, gießt durch ein Filter und pipettiert von dem nunmehr klaren Filtrat 400 ccm in ein Becherglas. Dann versetzt man mit $^1/_5$ des Volumens, also ca. 80 ccm Ammoniak und fällt die Magnesia, wie üblich, mittels Natriumphosphates. Die ganze Operation dauert etwa 2—3 Stunden. Die ausgeschiedene Magnesia wird am nächsten Tage abfiltriert und, wie üblich, weiter bestimmt. — Resultate bis auf $^1/_4$ Proz. genau. Diese Methode braucht also zur vollständigen Ausführung nur24 Stunden und eignet sich darum auch zu Reihenbestimmungen.

Die chemische Zusammensetzung des Portlandzementes ist, wie bereits bemerkt, eine ziemlich eng begrenzte[1]):

Kieselsäure	19—26 Proz.
Tonerde	4—10
Eisenoxyd	2— 4
Kalk	57—66
Magnesia	bis 5
Schwefelsäure	- 2
Alkalien	- 3

Eine stärkere Abweichung von diesen Grenzwerten wird fast immer von Treiberscheinungen und damit Einbuße an Festigkeit begleitet sein. Dies kommt auch in den verschiedenen Normen bei der Definition des Portlandzementes zum Ausdruck:

„Portlandzemente sind Erzeugnisse, welche aus natürlichen Kalkmergeln oder künstlichen Mischungen ton- und kalkhaltiger Stoffe durch Brennen bis zur Sinterung und darauf folgende Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit gewonnen werden und auf einen Gewichtsteil Hydraulefaktoren mindestens 1,7 Gewichtsteile Kalk enthalten. — Zur Regulierung technisch wichtiger Eigenschaften ist ein Zusatz fremder Stoffe bis zu 2 Proz. des Gewichtes ohne Änderung des Namens zulässig."

Solch ein üblicher Zusatzstoff ist u. a. Gips, zur Regulierung der Bindezeit, indem durch Umsetzung der Schwefelsäure mit den Alkalien im Zemente dieser letztere langsam bindend gemacht wird. Eine gleiche Rolle spielt übrigens das Wasser, sodaß man in vielen Zementen einen Glühverlust bis zu 3 Proz. konstatieren kann, welcher außer Wasser dann meist auch noch aus Kohlensäure besteht.

---

[1]) Einzelne Bestandteile, z. B. Eisenoxyd, Magnesia und Schwefelsäure sind außerdem durch die „Normen" in verschiedenen Ländern in ihrem Maximalgehalt beschränkt.

In der obigen Begriffserklärung des Portlandzementes ist nur die unterste Grenze des Gewichtsverhältnisses „Kalk : Hydraulefaktoren", d. h. also des hydraulischen Moduls normiert. Die oberste Grenze liegt für künstliche Portlandzemente gemeinhin bei 2,2, für natürliche Portlandzemente bis zu 2,4[1]).

Im Bezug auf die Eigenschaften, welche ein Zement mit wechselnder Zusammensetzung innerhalb der Grenzen des hydraulischen Moduls entwickeln wird, ist näheres beim Ton ausgeführt. Gewisse Eigenschaften, wie z. B. meist Abbinden und zum Teil auch Volumbeständigkeit, lassen sich also bereits aus der chemischen Analyse herauslesen.

Zur weiteren Prüfung des Zementes ist es oftmals wünschenswert, nicht nur diesen selbst, sondern auch Klinker, aus welchen er resultierte, in den Kreis der Untersuchung einbeziehen zu können.

Schon das Aussehen der Klinker gibt einen gewissen Anhalt zur Beurteilung des betreffenden Zementes. Die Klinker sollen eine grünlich schwarze Farbe haben; sind sie schokoladenbraun gefärbt, so deutet das einerseits auf nicht völlige Sinterung, andererseits auf Zusatz von Flußspat vor dem Brande, um ein leichteres Sintern resp. besseres Stehvermögen der Klinker zu erzielen. Im letzteren Falle ist die Struktur des Klinkers eine völlig dichte. Hellgelbe Färbung beweist, daß der Klinker nur wenig über die Entsäuerung des Kalkes hinausgekommen ist. Man heißt diese Stücke „Leichtbrand". Sie ähneln wie in der Farbe, so auch in ihrem sonstigen Verhalten sehr dem Romanzement und binden z. B. gewöhnlich rapid ab. Im Gegensatz zum gut gesinterten Klinker vertragen sie das Benetzen mit Wasser durchaus nicht und zerfallen dabei zu wertlosem Pulver, ein Beweis, daß der gebildete Ätzkalk noch in keinerlei Verbindung mit den Hydraulefaktoren getreten ist. Der gut gesinterte Klinker soll auch möglichst wenig zum Zerrieseln neigen, also ein gewisses Stehvermögen zeigen. Stärkeres Zerrieseln deutet auf fehlerhaften, z. B. zu scharfen Brand, wie auch auf fehlerhafte chemische Zusammensetzung der Rohmasse. Zu scharf gebrannte Klinker weisen eine basaltartig dichte Struktur, oft von glasigem Aussehen auf. Die Farbe solcher überbrannter Klinker zieht auch meist ins Blaugraue. — „Überbrannte" Klinker[2]) sind von geringem Werte; erst nach dem Durchgang durch dieses Stadium, also bei vollständigem

---

[1]) Vergl. hierzu die „Russischen Normen". Dort berechnet sich das hydraulische Modul nach der Formel $\frac{CaO + K_2O + Na_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 1{,}7$ bis 2,2 resp. 2,4.

[2]) Dunkel gefärbte Glasflüsse bedeuten meist nicht überbrannten, resp. geschmolzenen Klinker, sondern vielmehr Schlacken aus den Aschenbestandteilen etc.

Schmelzen, ergeben sie, wie Michaëlis nachgewiesen hat, nicht nur einen guten, sondern sogar einen ganz vorzüglichen Zement.

Im übrigen vollzieht sich der Brennprozeß in der Weise, daß zunächst der kohlensaure Kalk bei etwa 700—900° seine Kohlensäure abgibt und dann der gebildete Ätzkalk bei höherer Temperatur aufschließend auf den Ton wirkt.

Während resp. infolge des Brennens wird der Zement mehr oder weniger durch Schlackenansatz und Asche aus den Brennmaterialien in seiner Zusammensetzung etwas modifiziert resp. verunreinigt. Rechnet man nämlich bei normalem Brande auf etwa 18 Proz. Brennmaterial zu 100 kg Klinker und den Aschengehalt des Brennmaterials nur zu 10 bis 12 Proz., so kommt man immerhin auf ca. 2 Proz. Asche im fertigen Zement. Für genauere Untersuchungen der fabriksmäßigen Zusammensetzung des Zementes soll man daher möglichst das gemahlene Produkt aus den Rohmaterialien, d. h. das fertige „Rohmehl" zu Grunde legen. Auch auf den Fabriken ist das üblich: Man prüft zwecks Kontrolle der Fabrikation gemeinhin das Rohmehl, und zwar, wie bereits beim hydraulischen resp. Luftkalk angegeben, mittels Calcimeters, auf seinen Gehalt an kohlensaurem Kalk und durch eine Restbestimmung auf tonigen Anteil. Der Gehalt an kohlensaurem Kalk wechselt ungefähr zwischen 74,5 Proz. bis zu 76,5 Proz., wobei meist noch ein Aufschlag von etwa 1 Proz. für kohlensaure Magnesia hinzukommt; die Restbestimmung ihrerseits ergibt entsprechend 22—20 Proz. Gesamtsilikat.

Der fertige Zement ist ein mehr oder weniger dunkelgraues Pulver mit einem schwachen Stich ins Grünliche. Die hellere oder dunklere Färbung wird meist durch höheren Silikatgehalt gegenüber nur wenig Eisenoxyd beeinflußt. Aus diesem Grunde sind Zemente, bei welchen der Ton durch granulierte Schlacke ersetzt ist, meist hell lichtgrau gefärbt, gewöhnlich mit bläulichem Schimmer, welcher von Manganverbindungen herrührt. Bräunliche Verfärbungen im gewöhnlichen Portlandzement deuten auf Zusatz von Flußspat zur Rohmischung, ferner auch auf fehlerhaften Brand durch reduzierendes Feuer.

Das Portlandzementpulver fühlt sich, im Gegensatz zum Romanzement, stets scharf an. Sein spezifisches Gewicht liegt, für frischen resp. geglühten Zement, in jedem Falle über 3,0, meist aber darüber hinaus zwischen 3,1 bis 3,2.

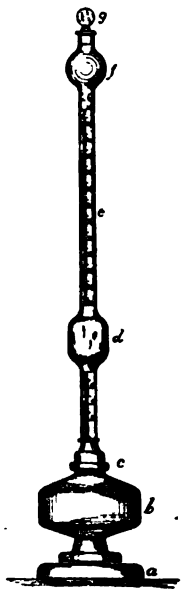
Das spezifische Gewicht des Zementes kann man in der üblichen Weise mittels Pyknometers bestimmen. In der Praxis indessen sind meist einige andere Apparate dazu eingeführt.

a) Das Volumenometer von Dr. Schumann (Fig. 137). Dasselbe besteht aus einem Standgefäß aus Glas mit eng zusammengezogenem Halse, in welchen eine Glasröhre ganz dicht eingeschliffen ist.

Diese Glasröhre ist mit einer Teilung in Kubikzentimeter von 0 bis 40 versehen. Zur Ausführung des Versuches dreht man die am unteren Ende etwas eingefettete Glasröhre dicht in den Hals des Standgefäßes ein und füllt mit Terpentinöl, Benzin oder Ligroin bis wenig über die Nullmarke auf. Dann gibt man langsam nach und nach 100 g Zement in die Röhre hinein, indem man durch vorsichtiges Aufstoßen des ganzen Apparates einem Verstopfen derselben vorbeugt. Nachdem die 100 g Zement vollständig in den Apparat eingegeben sind, wobei die Flüssigkeitssäule entsprechend steigt, liest man nach kurzem Stehen (2—3 Minuten!) wiederum den Stand der Flüssigkeit ab. Beispielsweise zuerst

Fig. 137.

Fig. 138.



1,8 ccm und hernach 33,4 ccm. Die Differenz beider Ablesungen beträgt 33,4—1,8 = 31,6. Es haben also die 100 g Zement 31,6 ccm Flüssigkeit verdrängt; demgemäß ist das spezifische Gewicht 100 : 31,6 = 3,16.

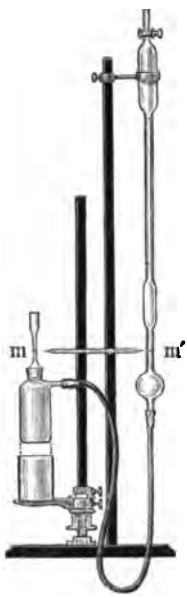
b) Um das unangenehme Verstopfen der Meßröhre zu vermeiden, hat Suchier den Schumannschen Apparat in der Weise abgeändert (Fig. 138), daß er die Mitte *d* der Meßröhre *c* kugelförmig auseinanderzieht. Ferner ist der obere Teil *f* der Röhre in gleicher Weise ausgebildet, um etwa haften gebliebene Zementteilchen mit der Meßflüssigkeit abspülen zu können. Der Apparat wird dadurch kürzer und handlicher.

Eine andere Abänderung von P. Beck, welcher zudem das Terpentinöl seiner nicht unbeträchtlichen (? Der Verf.) Viskosität wegen durch den weitaus flüchtigeren Tetrachlorkohlenstoff ersetzt, kann Verf. nicht zugleich als eine Verbesserung ansehen.

c) Dagegen ist der Apparat von Erdmenger und Mann (Fig. 139) recht brauchbar. Er besteht aus einer doppelhalsigen Flasche, welche einerseits mit einem Gummi-Luftdruckball in Verbindung steht und an-

Fig. 139.

Fig. 140.



dererseits eine Meßröhre trägt, welche 50 ccm faßt. Die unteren 20 ccm sind je in $^1/_{20}$ ccm geteilt, die oberen 30 ccm sind ungeteilt in einer Kugel vereinigt. Die an einem Stativ befestigte Meßröhre ist von einem Wasserkühler nebst Abflußhahn umgeben. Sie ragt in die Flasche hinein und hat im Innern ein feines Steigrohr, welches genau an der Teilmarke 50 endigt und unten durch einen Hahn verschließbar ist. Infolge dieser Anordnung ist der Apparat zu jeder Zeit gebrauchsfertig. Man pumpt mittels des Druckballes die Flüssigkeit aus der Flasche in das

Steigrohr und damit in die Meßröhre, wobei der überschießende Teil von selbst durch das Steigrohr in die Flasche zurückfließt und die Flüssigkeit in der Meßröhre sich automatisch auf die Marke 50 einstellt. Der Abfluß aus der Meßröhre erfolgt unten durch einen seitlichen Hahn.

Zur Ausführung des Versuches wägt man 50 g Zement in ein tariertes Kölbchen von 50 ccm Fassungsvermögen und läßt durch den Abflußhahn der Meßröhre so viel Flüssigkeit einfließen, bis die Marke erreicht ist. Die Menge der im Apparat verbleibenden Flüssigkeit wird dann direkt abgelesen. Die Berechnung ist wieder dieselbe wie beim Schumannschen Apparat.

d) Während die vorbeschriebenen Apparate auch für andere Materialien zu benutzen sind, ist derjenige von Ferd. M. Meyer nur für Portlandzement eingerichtet. Der Meyersche Apparat (Fig. 140) besteht aus einer dickwandigen Barometerröhre, welche mit einer Teilung von 9,0 bis 10,0 versehen ist. Oben ist das Rohr mit einem Hahn versehen, unten trägt es eine Nullmarke m_1. Es steht weiterhin durch einen Gummischlauch mit einem Glasgefäß in Verbindung, in dessen Hals ein konischer Aufsatz eingeschliffen ist, der ebenfalls eine Marke m trägt.

Man gießt nun, bei herabhängendem Gummischlauch, ca. 110 ccm Alkohol[1]) durch den oberen Hahn in die Meßröhre ein, bringt die Marken m und m_1 durch Heben oder Senken des Fläschchens auf gleiches Niveau und füllt vorsichtig weiter mit Alkohol bis zur Marke m—m_1. Dann hebt man das Fläschchen, bis der Alkohol bis nahe an den Meßrohrhahn aufsteigt, bringt in die vorherige Lage zurück und tariert nochmals sorgfältigst aus.

Zur Ausführung des Versuches wird der Rand des Fläschchens äußerst sorgfältig mit Fließpapier getrocknet, das Fläschchen gehoben, bis der Alkohol nahe unter der Bohrung des Hahnes steht, und der Hahn geschlossen. Nun entfernt man den Stopfen von dem Fläschchen, füllt 30 g Portlandzement ein und schüttelt letzteren etwas in dem Fläschchen. Dann setzt man den Stopfen wieder ein, öffnet den Hahn und senkt so weit, bis der Alkohol die Marke m erreicht. Nach Verlauf von 3 Minuten wird nochmals genau eingestellt und an der Bürette das Volumen des Zementes abgelesen. Aus dem Volumen ist nach der Formel

$$\gamma = \frac{G}{V}$$

das spezifische Gewicht zu berechnen oder unmittelbar aus der beigegebenen Tabelle abzulesen.

[1]) Denaturierter Alkohol, den man ständig über etwas Portlandzement stehen läßt.

Spez. Gewichts-Tabelle für Zement:

Angewandte Substanz = 30 g; Alkohol verdrängt = ccm.

ccm	Spez. Gew.	ccm	Spez. Gew.	ccm	Spez. Gew.	ccm	Spez. Gew.
9·00	3·333	9·30	3·226	9·60	3·125	9·90	3·030
1	3·330	1	3·222	1	3·122	1	3·027
2	3·326	2	3·219	2	3·119	2	3·024
3	3·322	3	3·215	3	3·115	3	3·021
4	3·319	4	3·212	4	3·112	4	3·018
5	3·315	5	3·209	5	3·109	5	3·015
6	3·311	6	3·205	6	3·106	6	3·012
7	3·308	7	3·202	7	3·102	7	3·009
8	3·304	8	3·199	8	3·099	8	3·006
9	3·300	9	3·195	9	3·096	9	3·003
9·10	3·297	9·40	3·191	9·70	3·093	10·00	3·000
1	3·293	1	3·188	1	3·090	1	2·997
2	3·289	2	3·185	2	3·086	2	2·994
3	3·286	3	3·181	3	3·083	3	2·991
4	3·282	4	3·178	4	3·080	4	2·988
5	3·279	5	3·175	5	3·077	5	2·985
6	3·275	6	3·171	6	3·074	6	2·982
7	3·272	7	3·168	7	3·071	7	2·979
8	3·268	8	3·165	8	3·068	8	2·976
9	3·264	9	3·161	9	3·064	9	2·973
9·20	3·261	9·50	3·158	9·80	3·061		
1	3·257	1	3·155	1	3·058		
2	3·254	2	3·151	2	3·055		
3	3·250	3	3·148	3	3·052		
4	3·247	4	3·145	4	3·049		
5	3·243	5	3·141	5	3·046		
6	3·240	6	3·138	6	3·043		
7	3·236	7	3·135	7	3·040		
8	3·233	8	3·132	8	3·036		
9	3·229	9	3·128	9	3·033		

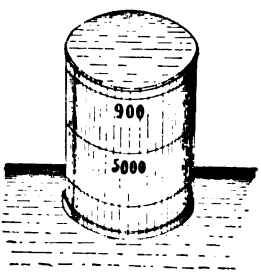
Aus mehr als hundert Vergleichsbestimmungen hat Verf. ersehen, daß das alte Schumannsche Volumenometer ebenso befriedigende Resultate gibt wie die anderen Apparate. Es ist aber einfacher als diese und hat zudem noch den Vorzug, mit einer großen Menge Substanz zu arbeiten, so daß die Fehler entsprechend geringer ausfallen.

Neben diesen genauen Gewichtsbestimmungen ist noch vielfach, besonders in Frankreich, auch die Bestimmung des Litergewichtes üblich, und zwar in lose eingelaufenem wie auch in eingerütteltem Zustande.

Diese Prüfung ist eine ganz unmaßgebliche. Feingemahlene, also technisch besser erstellte Fabrikate werden stets ein geringeres Litergewicht ergeben. Und der Schluß z. B. vom Litergewicht auf das Hektolitergewicht ist ebenfalls falsch, weil sich im größeren Gefäß die größere Menge Zement auch viel dichter zusammenlegt und ein relativ höheres Gewicht ergeben wird, Tatsachen, welche dem Verfasser zu wiederholten Malen in der Praxis vorgekommen sind, wenn Hektolitergewicht vorgeschrieben war und die Kontrollprobe im Litermaß vorgenommen wurde.

Wie soeben angedeutet, ist die Mahlung der Zemente, sowohl im fertigen Zustande wie besonders in der Rohmehlmischung, von ganz wesentlicher Bedeutung. Je feiner die Mahlung der einzelnen Rohmaterialien, um so inniger wird sich deren Mischung bewirken lassen und mit der vermehrten Oberfläche wird auch die wechselseitige Reaktion sich um so intensiver gestalten[1]). Ebenso werden sich die einzelnen Partikelchen des fertigen Zementes um so inniger, fester und dichter aneinander resp. an den Sand im Mörtel anlegen können, je feiner der Zement gemahlen ist[2]).

Fig. 141.



Man prüft also die Feinheit des Rohmehls resp. des Zementes, indem man dieselben gewöhnlich auf Sieben von bestimmter Maschenzahl auf einer Flächeneinheit absiebt (Fig. 141). Meist werden dazu 2 bezw. 3 Siebe von 4900, 2500 und 900 Maschen pro 1 qcm resp. 70, 50 und 30 Maschen auf das laufende Zentimeter benutzt. Bei diesen Sieben wird die Drahtstärke gleich der halben Maschenweite gesetzt. — Der Versuch wird mit 100 g Material vorgenommen; seine überaus einfache Handhabung erübrigt eine genauere Beschreibung.

Zur maschinellen Siebung hat Tetmajer einen kleinen Apparat konstruiert, welcher event. zugleich noch die Bestimmung des Litergewichtes ermöglicht.

Das Rohmehl soll durchschnittlich so fein gemahlen sein, daß es das 900-Maschensieb vollständig passiert und auf dem 4900-Maschensiebe nicht mehr wie 15 Proz. Rückstand hinterläßt; für Zement kann

[1]) Speziell ist besonders feine Mahlung des Rohmehls sogar direkt geboten, wenn dasselbe mit Quarzsand belastet ist.

[2]) Man hat hierbei aber nicht zu vergessen, daß schwach gebrannter Klinker natürlich leichter fein zu mahlen ist als gut gesinterter, letzterer aber wieder besseren Zement liefert.

man auf 1—2 Proz. Rückstand auf 900 und 20 Proz. Rückstand auf 4900 Maschen gehen.

Auch der Sand, mit dem die Mörtelprüfungen des Zementes vorgenommen werden, soll als „Normalsand" eine ganz bestimmte Korngröße aufweisen. Da er als Zwischenprodukt beim Absieben auf dem 60- resp. 120-Maschensiebe resultiert, so soll er beim Passieren des ersteren keinen Rückstand auf demselben hinterlassen, andererseits aber vollständig auf dem letzteren zurückbleiben, ohne daß irgend welche Teilchen durch dieses Sieb hindurchgehen.

Während der Normalsand, um einen Vergleich der verschiedenen Zementmörtel anstellen zu können, ein Korn von ganz bestimmter Größe aufweisen soll, ist beim Sande in der Praxis gerade das Gegenteil der Fall. Sand von ganz gleicher Korngröße ist ungünstig, da er zu einem „satten", d. h. vollkommen dichten, porenfreien Mörtel unverhältnismäßig viel Kittsubstanz, d. h. Zement erfordert. Hat man dagegen Sand von verschiedener Korngröße, so werden zunächst die kleineren Körnchen die Hohlräume zwischen den größeren zum großen Teil ausfüllen, so daß nur wenig Zement erforderlich wird, um durch Ausfüllen des noch restierenden Hohlraumes einen satten Mörtel zu liefern. Bei der Siebprobe von Sanden ist darauf großer Wert zu legen: Sand mit allen Korngrößen ist entsprechend höher zu bewerten, wie solcher von verhältnismäßig ein und derselben Korngröße.

Man hat nun der obigen Prüfung auf Mehlfeinheit vorgeworfen, daß es fast unmöglich sei, wirklich genau gearbeitete Siebe mit der genauen Maschenzahl, sowie der richtigen Drahtstärke und Maschenweite in der Praxis zu erhalten. Besonders Michaëlis hat daher vorgeschlagen (Tonind.-Ztg. 1895, S. 548), das Absieben durch Abschlämmen zu ersetzen. Indessen ist hierin ein Vorteil durchaus nicht zu ersehen. Es sei gern zugegeben, daß die käuflichen Siebe durchaus nicht genau den gestellten Anforderungen entsprechen. Aber auch das Abschlämmen hat seine Nachteile. Es ist doch ganz klar, daß im Schlämmtrichter selbst beim konstantesten Drucke die Strömung in der Mitte stets lebhafter sein wird als an den Gefäßwandungen, ein Fehler, der demnach jedes genaue Einstellen auf bestimmten Druck resp. bestimmte Stromgeschwindigkeit vollkommen illusorisch macht.

Die technischen Prüfungen des Zementes werden fast ausschließlich damit eingeleitet, daß man den Zement entweder für sich allein oder zusammen mit Sand der Einwirkung des Wassers aussetzt, indem man ihn damit zu einem Brei anrührt resp. „anmacht". Dazu wird gewöhnlich ein recht erheblicher Überschuß genommen; im übrigen vermag der Zement, wie C. Prüssing nachgewiesen hat, anfangs nur außerordentlich wenig Wasser chemisch zu binden.

Als äußerlich sichtbares Zeichen dieser Einwirkung des Wassers auf den Zement resp. den Zementmörtel setzt das „Abbinden“ ein, welches in 2 Phasen erfolgt, dem Beginn und dem Ende des Abbindens. Beide Erscheinungen haben mit der nach erfolgtem Abbinden mehr oder weniger energisch einsetzenden „Erhärtung“ nichts zu tun.

Das Abbinden ist ein sehr wesentlicher Faktor für die Klassifizierung eines Zementes. Je nach der chemischen Zusammensetzung des Zementes und dem Temperaturgrade, welchem er beim Brennen ausgesetzt war, unterscheidet man nach der Schnelligkeit, mit welcher das Abbinden und speziell dessen Beginn eintritt, die einzelnen Zemente in

Rapidbinder resp. Gießzemente bis zu	5	Minuten	beendigter	Bindezeit
Schnellbinder von	10—20	-	-	-
Mittel- resp. Normalbinder von	1—3	Stunden	-	-
Langsambinder über	3	-	-	-

Die Bindezeit wird auch noch durch verschiedentliche äußere Faktoren, also abgesehen von der chemischen Zusammensetzung und dem Brenngrade, recht erheblich beeinflußt. Dahin gehört in erster Linie die Menge des Anmachewassers. Nun kommt es aber bei fast allen diesen Prüfungen nicht auf wirklich absolute, sondern nur auf relative, d. h. auf Vergleichszahlen an. Demgemäß müssen andererseits alle Prüfungen auf durchaus einheitlicher Grundlage basieren. Da also für das Abbinden des Zementes die Menge von Anmachewasser sehr wesentlich ist, so muß der zu untersuchende Zement genau in der einheitlich festgesetzten Weise zunächst auf seine Wasserkapazität geprüft werden. Für diese Prüfung haben wir eine rein praktische und eine wirklich genaue.

a) In der Praxis, d. h. z. B. auf der Baustelle kann man nach den französischen Vorschriften den Wasserzusatz in der Weise bestimmen, daß man den Zement mit einer ungefähren Menge Wasser zu einem plastischen Brei oder einer Kugel anmacht. Hierbei ist die Wassermenge derartig zu bemessen, daß beim Zusammenballen des Zementes zur Kugel an den inneren Handflächen nicht merkliche Mengen des Materials haften bleiben. Läßt man dann die Kugel aus 50 cm Höhe herabfallen, so soll sie sich nur abplatten, ohne aber Risse zu erhalten. Ebenso soll sich der Zementbrei glatt von der Kelle ablösen und beim Fall aus 50 cm Höhe den Zusammenhang bewahren, ohne zerklüftet zu werden.

b) Im Laboratorium prüft man genauer in der Weise, daß man mittels eines Konsistenzmessers auf den in eine Dose eingegebenen Zementbrei einen Kolben von 1 cm Durchschnitt bei einer Belastung von

300 g einwirken läßt und die Tiefe des Eindringens dieses Kolbens in den Zementbrei an einer Skala abliest. Die Höhe der Dose resp. des darin befindlichen Zementbreies beträgt 40 mm, demgemäß ist die Skala, von unten nach oben gelesen, von 0—40 mm eingeteilt. Man kann also die Tiefe des Eindringens des Kolbens in den Zementbrei an der Skala direkt ablesen. Die richtige Wassermenge, „Normalkonsistenz", ist diejenige, bei welcher der Kolben in Höhe von 5—7 mm im Brei stecken bleibt. Andernfalls ist der Versuch mit etwas mehr oder weniger Wasser zu wiederholen, wobei jedesmal auch anderer Zement zu nehmen ist; ein Wasserzusatz zu dem vorerst benutzten Brei, um ihn flüssiger zu machen, ist durchaus unzulässig.

Fig. 142.

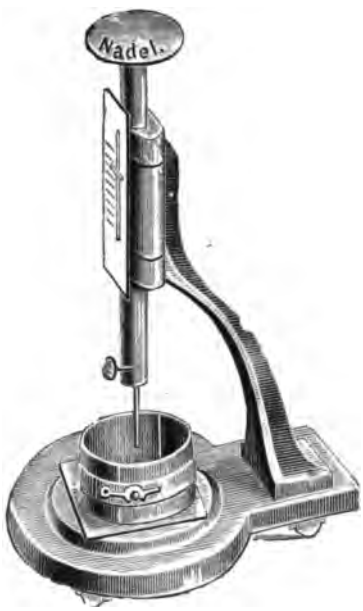
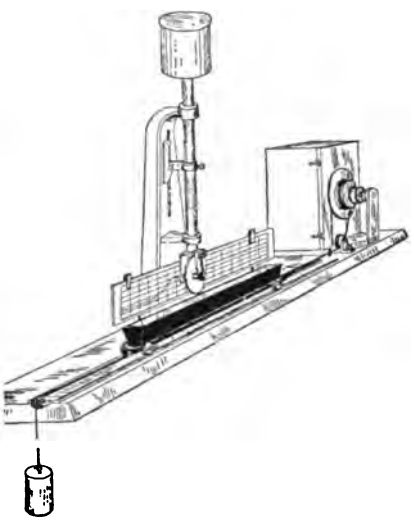


Fig. 143.



Hat man auf diese Weise die entsprechende Wassermenge ermittelt, deren ein Zement bedarf, um einen Brei von Normalkonsistenz zu bilden, so prüft man auf Abbinden mittels des gleichen Apparates, nur daß hier der Kolben durch eine Nadel (Vicat-Nadel), Fig. 142, von 1 mm Querschnitt ersetzt und zur Ergänzung der Normalbelastung von 300 g ein schwererer Teller aufgesetzt wird. Man läßt nun zur Prüfung auf Abbinden die Nadel in den Zementbrei herab: durchdringt diese den Brei nicht mehr vollständig, sondern bleibt bei Teilstrich 1—2 stecken, so beginnt der Zement zu binden. Man prüft zuerst jede Minute, dann

nach 5 Minuten alle 2 Minuten und nach einer Viertelstunde alle 5 Minuten, wie weit das Abbinden vorwärts schreitet. Hinterläßt die Nadel auf dem Brei nur noch einen gerade sichtbaren Eindruck, so dreht man die Dose mit dem abgebundenen Brei um und prüft nochmals auf der Unterseite, bis auch dort die Nadel einen eben noch sichtbaren Eindruck hinterläßt. Die Prüfung der Oberseite ist nicht maßgebend, da sich auf dieser gewöhnlich etwas Schlamm absetzt und dieser eine härtere Kruste bildet.

Einen ganz praktischen „automatisch" arbeitenden Apparat zur Bestimmung der Abbindezeit (nach Goodmann) bringt das Tonindustrie-Laboratorium in den Handel (Fig. 143). Der Apparat besteht aus einer beweglichen Rinne, in welche der zu prüfende Zement eingegeben wird, und einem fest gelagerten, belasteten Rädchen, das mit einer Schreibvorrichtung versehen ist. Man füllt 500 g Zement (in Breiform) in die Rinne und läßt dieselbe mittels Gewichtes und Uhrwerkes mehr oder weniger langsam vorwärts gehen. Das Registrierrädchen, als Ersatz der Vicat-Nadel, wird in den Brei herabgelassen und infolge seines Gewichtes in denselben einsinken. Bei Beginn des Abbindens und im weiteren Verlaufe desselben wird das Rädchen immer weniger tief in den Brei eindringen können und schließlich nach erfolgtem vollständigen Abbinden nur mehr auf der Oberfläche des harten Kuchens sich abrollen. Dabei wird durch den Schreibapparat auf einem Papierstreifen dieses Emporsteigen des Rädchens gemäß dem eintretenden Abbinden automatisch als fortlaufende Kurve aufgezeichnet werden. Aus dem Verlauf dieser Kurve ist Beginn und Ende des Abbindens ohne weiteres ersichtlich. Soweit überhaupt das Abbinden mechanisch prüfbar ist, erscheint der vorstehende Apparat recht brauchbar.

Viel rascher und einfacher prüft man das Abbinden, indem man aus ca. 100 g Zementbrei von Normalkonsistenz auf einer Glasplatte flache Kuchen von 10—12 cm Durchmesser und 1 cm Dicke herstellt, welche nach dem Rande zu nur wenig dünner auslaufen. Man prüft dann nur durch einen Druck mit dem Fingernagel: bleibt der Eindruck in den Kuchen klaffen, fließt also der Brei an dieser Stelle nicht wieder ineinander, so beginnt der Zement abzubinden; bringt der Fingernagel nur einen eben noch sichtbaren Eindruck hervor, so hat der Zement sein Abbinden beendet.

Die Temperaturerhöhung, welche der Zement beim Abbinden zeigt, ist verschieden. Normal- und Langsambinder erfahren eine Temperaturerhöhung von kaum 3° C., während Rasch- und Rapidbinder eine solche bis zu 12° aufweisen.

Bei allen Abbindeprüfungen ist der Zementbrei in der Dose resp. der Zementkuchen auf der Glasplatte mit einem Uhrglase gut bedeckt

zu halten, um ein vorzeitiges Austrocknen zu verhüten. Die Kuchen müssen unter allen Umständen bis zum erfolgten Abgebundensein in einer gleichmäßig feuchten Atmosphäre gehalten werden. Unterläßt man dies, so wird dabei einmal eine fehlerhafte, d. h. zu schnelle Bindezeit herauskommen und andererseits können die Kuchen mehr oder weniger von Schwindrissen durchsetzt werden, welche oftmals leicht mit Treibrissen verwechselt werden. Diese Risse verlaufen meist spiralförmig, ohne an dem Ende zu klaffen. Sie entstehen infolge der einseitig raschen Austrocknung der Oberfläche des Kuchens, mit welcher der Kern nicht Schritt hält. Das Resultat der dadurch bedingten inneren Spannungen sind dann bei Auslösung derselben die „Schwindrisse".

Von größerem Einfluß auf das Abbinden ist dann noch die Temperatur der Luft und des Wassers. Warme Luft und warmes Wasser beschleunigen ganz beträchtlich das Abbinden, kalte Luft und kaltes Wasser verlängern es in entsprechendem Maße. Die Temperatur beider soll sich möglichst zwischen 15—18° C. bewegen.

Hat man es mit sehr schnell bindenden Zementen zu tun, so kann es leicht vorkommen, daß man dieselben „überrührt", d. h. das Abbinden setzt schon ein, während man den Zement eben erst anmacht. In solchem Falle tritt wohl ein zweites, aber dann weniger energisches Abbinden ein. Man prüft also unbekannte Zemente zunächst in der Weise, daß man sie mit reichlich Wasser anmacht, rasch umschwenkt und dann eine eventuelle Krustenbildung beobachtet. Solche Rapidbinder müssen erst an der Luft etwas ablagern resp. mit etwas Wasser und Gips versetzt werden, ehe sie weiter geprüft werden dürfen. Oder aber, es wird direkt gewünscht, auch die Prüfung solcher Rapidbinder durchzuführen.

Schnellbinder bedürfen beim Anmachen auch meist eines stärkeren Wasserzusatzes als Normal- und Langsambinder. Im übrigen bewegt sich der Wasserzusatz zwischen 25—36 Proz. und steigt nur für ganz frische Zemente oder Rapidbinder bis 40 Proz. — Zu viel Wasser darf ein Zement ebenfalls nicht erhalten; er wird dann, wie auch der Kalk, „ersäuft", d. h. in der Entfaltung seiner mechanischen Eigenschaften beträchtlich herabgemindert.

Die beiden Haupteigenschaften, welche ein guter Zement zeigen soll, sind Volumbeständigkeit und Festigkeit, d. h. der Zement soll sowohl für sich wie auch mit Sand im Mörtel die ihm bei der Verarbeitung gegebene und beim Abbinden angenommene Form dauernd beibehalten, ohne mürbe zu werden, Verkrümmungen oder Risse zu erhalten oder gar gänzlich zu zerfallen, und er soll ferner infolge fortschreitender Erhärtung eine möglichst hohe Festigkeit erreichen. In

diese beiden Punkte sind so ziemlich alle wesentlichen Prüfungen des Zementes auf seine Eigenschaften als Mörtelmaterial zusammengefaßt.

Festigkeit. Die Bedeutung des Portlandzementes beruht im wesentlichen auf der ganz bedeutenden Erhärtung, sowohl im reinen Zustande wie im Normalmörtel resp. in der Praxis im Beton etc. Die Festigkeiten, welche der Portlandzement infolge dieser besonders anfangs überaus energischen Erhärtung erreicht, übertreffen diejenigen aller übrigen Mörtelmaterialien ganz erheblich. Sie bestätigen durchaus den Satz, daß mit der Verdichtung eines Materials auch seine Festigkeit wächst, indem dem dichteren Mörtelmaterial auch ein dichterer Mörtel entspricht.

Die Festigkeit eines Portlandzementes hängt also wesentlich von dem Grade der Verdichtung, d. h. der scharfen Sinterung beim Brennen ab. Als Kontrolle hierfür dient das spezifische Gewicht. Aber auch von anderen Faktoren hängt die Erhärtung und damit die erlangte Festigkeit ab. Zunächst spricht hier die chemische Zusammensetzung mit. Je höher ein Zement im Kalkgehalt, desto energischer ist seine Anfangserhärtung, während seine Endfestigkeit durch einen Zement mit viel Kieselsäure, trotz schwächerer Anfangsenergie, im Laufe der Zeit nicht unerheblich übertroffen wird. Auch stark eisenhaltige Zemente erlangen keine besonders hohen Festigkeiten: Kalkferrat wird von Wasser angegriffen, während Kalksilikate und Kalkaluminate, besonders in den Monoverbindungen, dem Wasser ausgezeichnet widerstehen.

Auch das Wasser spielt eine Rolle, indem hartes sowie Kohlensäure haltendes Wasser höhere, weiches Wasser niedrigere Festigkeiten ergibt. Ebenso wirkt Seewasser wegen seines Gehaltes an Schwefelsäure (Magnesiumsulfat!) zersetzend.

Gleichfalls von Bedeutung ist die Bindezeit, insofern mit Beschleunigung derselben die Festigkeiten niedriger, bei Verlangsamung dagegen höher ausfallen; desgleichen die Mehlfeinheit des Zementes, sofern gut gesinterte Klinker zur Vermahlung gelangt sind.

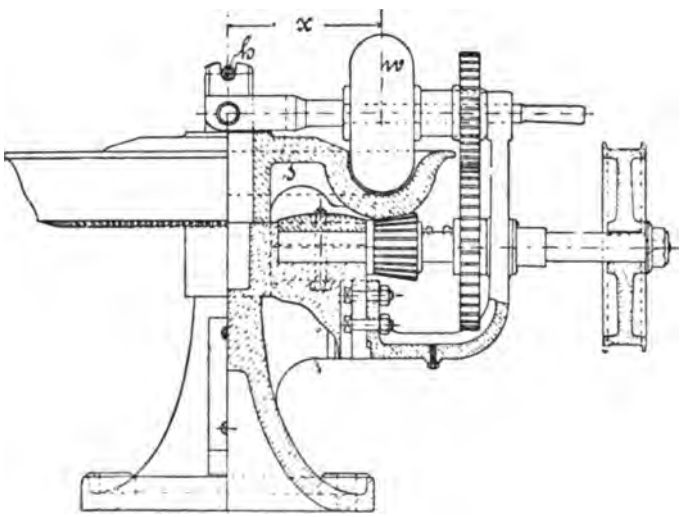
Ferner wirkt der Sand im Mörtel mitbestimmend auf die Festigkeit: reiner, tonfreier Sand mit scharfen Ecken und Kanten und gemischter Korngröße ist allen anderen vorzuziehen.

Mit der starken Verdichtung des Zementes bei der Sinterung der Klinker steigt wesentlich auch die Eigenfestigkeit desselben. Diese ist eine so hohe, daß schon darin ein ganz augenfälliges Unterscheidungsmerkmal gegenüber anderen Mörtelmaterialien liegt, und z. B. Proben aus reinem Zement nur aus dem Grunde angefertigt werden, um den Portlandzement als solchen zu identifizieren. Und hauptsächlich sind es die Proben auf Druckfestigkeit, welche bei reinem Zement dieses charakteristische Merkmal aufweisen.

An Anmachewasser bedürfen die Proben aus reinem Zement gewöhnlich ca. 19—22 Proz., die Proben aus Normalmörtel meist 7,5 bis 11 Proz., und zwar hier wieder die Raschbinder mehr Wasser als die Langsambinder, und ebenso Proben, welche von Hand gefertigt werden, mehr als solche von Maschinenarbeit.

Zur Herstellung der Proben wird der reine Zement oder der Normalmörtel mit der entsprechenden Menge Wasser versetzt und damit tüchtig verrührt. Hierbei ist darauf acht zu geben, daß einerseits damit der Beginn des Bindens nicht versäumt wird und andererseits nicht durch zu starkes Aufdrücken der Mischkelle die Sandkörner zerrieben werden. Am besten mischt man mittels einer Gabel mit ganz kurzen, dicken Zinken.

Fig. 144.

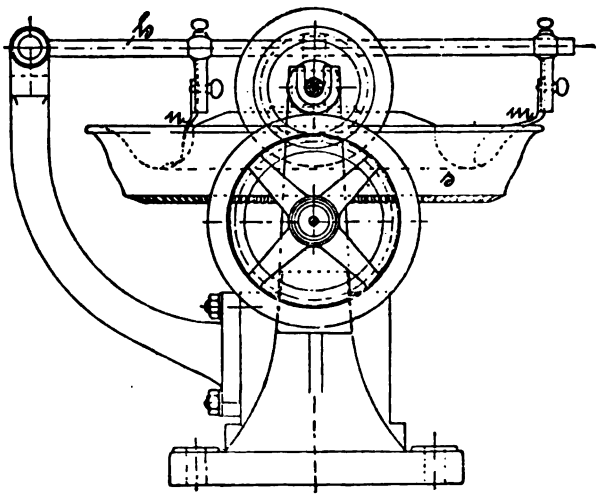


Statt des Mischens von Hand wird neuerdings die maschinelle Herstellung des Mörtels bevorzugt. Dieser Mörtelmischer, System Steinbrück-Schmelzer (Fig. 144 u. 145) besteht aus einer Mischschale *s*, in welcher der Mörtel unter dem Gewichte der in gleicher Richtung wie die Schale aber mit anderer Geschwindigkeit laufenden Walze *w* niedergedrückt und ausgestrichen wird, um darauf von den beiden Abstreichern *m* und *n* wieder aufgelockert und gewendet zu werden. Zum Reinhalten der Walze ist ebenfalls noch ein Abstreicher vorhanden, der auf der Abbildung nicht ersichtlich ist. Der Antrieb erfolgt mittels Handkurbel oder maschinell. Die Schale soll im Vollgang in der Minute 8 Umdrehungen machen. Sie vermag für jede Mischung 500 *g*

Zement + 1500 g Sand aufzunehmen, also Material für ca. 11—12 Zug-Probekörper.

Die Masse wird nun in die Form eingegeben und von Hand oder mit einem Apparat in diese eingeschlagen, bis sie vollkommen verdichtet ist. Geschieht dies von Hand, so macht sich dieser Zeitpunkt der erreichten Dichtigkeit dadurch kenntlich, daß der Brei in der Form plastisch wird und sich an der Oberfläche etwas Wasser absondert. Bei Maschinenarbeit soll diese Wasserabsonderung ebenfalls nach einer bestimmten Anzahl von Schlägen erfolgen.

Fig. 145.



Für das Einschlagen des Zement- resp. Mörtelbreies von Hand dient ein Spatel, welcher früher ca. 350 mm lang war und eine Aufschlagfläche von 40 × 80 mm bei einem Gewicht von 250, 300 oder 350 g hatte. Es hat sich indessen herausgestellt, daß es vorteilhafter ist, einen schwereren Spatel zu wählen, etwa zu 750 g.

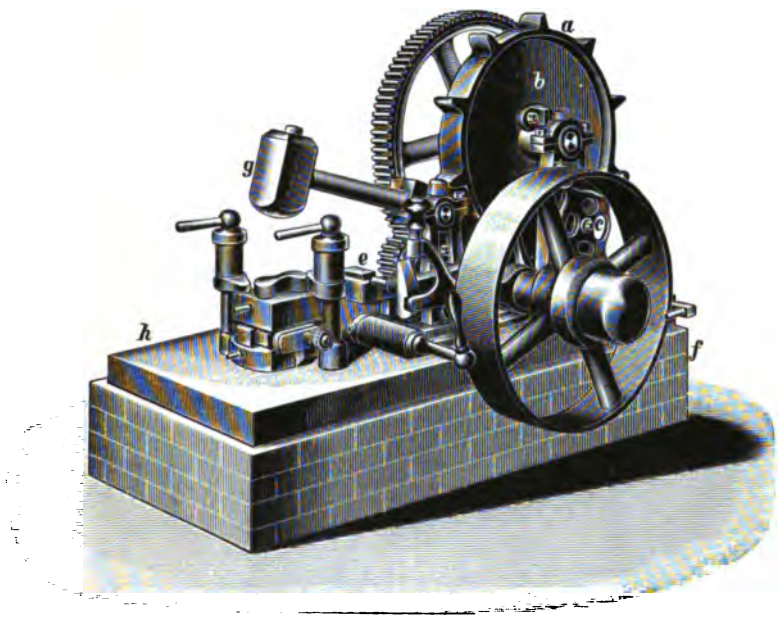
Für das Einschlagen mittels maschineller Vorrichtung dienen zwei Apparate, der Hammerapparat von Böhme und die Fallramme von Tetmajer.

a) Der Böhmesche Apparat (Fig. 146) ist ein ausbalancierter, sogenannter Schwanzhammer *g* von 2 resp. 3 kg Gewicht, welcher um eine Achse nahe am unteren Ende schwingt und eine konstante Fallhöhe von 25 cm hat. Dieser Hammer wird durch Knaggen *a* eines Daumenrades *b* durch das Vorgelege *f* in Bewegung gesetzt und macht

120 resp. 150 Schläge, wobei nach 12- resp. 15-maliger Umdrehung des 10-zahnigen Daumenrades eine automatische Zählvorrichtung *c* die Ausrückung von selbst besorgt. Nach 120 bezw. 150 Schlägen fällt der Sperrhebel *e* herunter und kuppelt die Antriebsscheibe *f* aus.

Der Apparat ist sehr verbreitet, leidet aber an den Folgen des schiefen Schlages, sowie darunter, daß die Fallhöhe des Hammers im Verlaufe des Einschlagens sich ändert.

Fig. 146.



b) Die Tetmajer-Fallramme (Fig. 147) ist ein aus 250 mm resp. 500 mm Höhe frei herabfallendes Gewicht von 2 resp. 3 kg, welches durch ein Friktionsrad gehoben wird. Die Tourenzahl beträgt 120 resp. 150 Schläge, nach welchen der Apparat die Ausrückung selbsttätig vornimmt.

Letzterer Apparat erfüllt somit die Forderung einer einheitlichen Arbeitsleistung für Zug- wie für Druckprobekörper, denn seine Arbeitsleistung ist für 1 ccm Trockensubstanz

$$\text{für Zug} = \frac{120 \times 2 \times 0{,}25}{200} = 0{,}3 \text{ mkg},$$

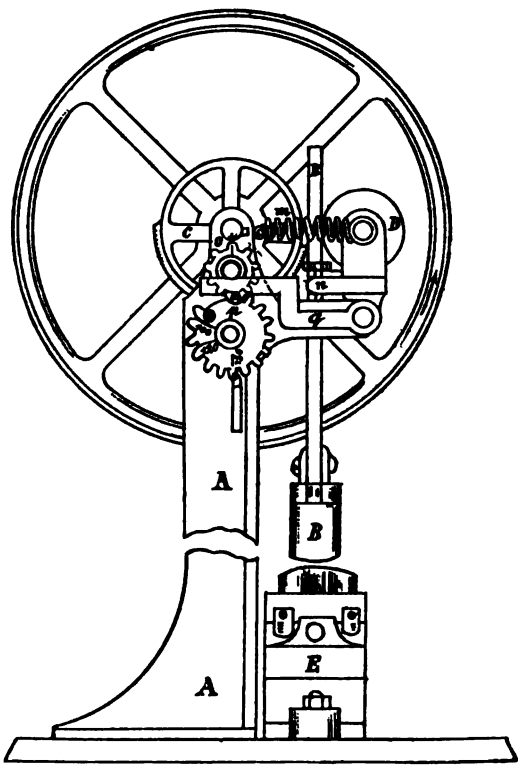
$$\text{für Druck} = \frac{150 \times 3 \times 0{,}50}{750} = 0{,}3 \text{ mkg}.$$

Die Handhabung erfolgt durch den Fallhammer *B*, welcher durch Friktion von den Scheiben *D* und *c* nach oben gehoben wird. Hier ist

die Fallhöhe also eine absolute, weil unabhängig von der Höhe des einzuschlagenden Mörtels. Die Ausrückung ist gleichfalls automatisch und wird durch Zählwerk *o p* getätigt.

Als Formen für die Zugproben dienen 8-förmig ausgeschnittene Formen von 22,2 mm Höhe und 22,5 mm Breite an der eingeschnürten Stelle und einem dementsprechenden Zerreißquerschnitt von 5 qcm

Fig. 147.

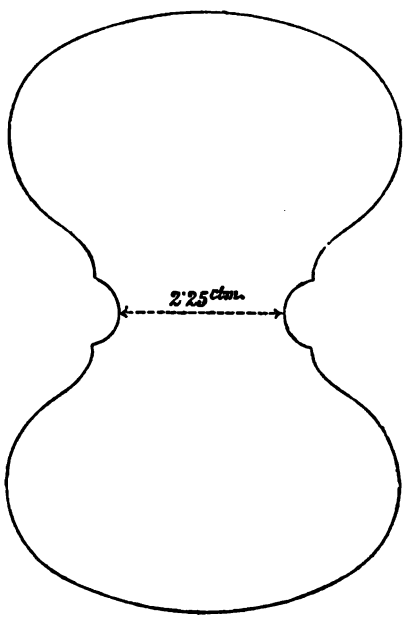


(Fig. 148). Als Formen für die Druckproben dienen Würfel von 7,07 cm Kantenlänge und einer dementsprechenden Druckfläche von 50 qcm. Der kubische Inhalt der Zugprobe beträgt 70 ccm, derjenige des Würfels 354 ccm. Daraus erhellt ohne weiteres, daß trotz alledem von einer durchaus einheitlichen Herstellung beider Arten Probekörper und demgemäß einer Vergleichbarkeit derselben keine Rede sein kann. Es ist dies umsomehr hervorzuheben, weil z. B. auch der Böhmesche Apparat von vornherein meist nicht die Einheitlichkeit der Anfertigung gewährt,

da auf der größten Anzahl von Fabriken dieser Apparat nur mit dem 2 kg-Hammer und 150 Schlägen ausgestattet ist, dabei dann aber gleichmäßig zur Anfertigung von Zug- wie von Druckprobekörpern verwendet wird. Andererseits aber wird gewöhnlich bei den Prüfungen in das Ergebnis auch das Verhältnis der Zugfestigkeit zu der Druckfestigkeit einbezogen.

Nachdem der Zement- oder Mörtelbrei in die Form eingeschlagen ist, wird das Überstehende mit einem geraden, unelastischen Messer abgestrichen und die Oberfläche mit ein paar Strichen geebnet und geglättet. Dann öffnet man den Schraubenverschluß der Form und schält vorsichtig den Probekörper aus derselben heraus. Bei Druckproben kann die wegen der Adhäsion des Zementes an den Flächen erst nach dem Abbinden resp. nach 24 Stunden geschehen, falls man nicht vorzieht, sich zu diesem Zwecke eines Entformers zu bedienen. Letzteres aber ist durchaus wünschenswert: die Körper fallen glatter aus und werden fester. Auch kann man die Formen sofort wieder benutzen. Ferner arbeitet man mit ungeteilten Formen, wodurch die Querschnitte der Proben gleichmäßiger ausfallen.

Fig. 148.



Für das maschinelle Entformen von Probekörpern hat Michaëlis[1]) einen kleinen handlichen Apparat (Fig. 149) konstruiert, welcher der Form der Vicatnadel nachgebildet ist. In einem seitlich gebogenen Arm oder Halter läuft in einer Führung ein Vierkantstab, welcher oben einen Druckknopf und unten eine Stahlplatte trägt von fast genau dem lichten Querschnitt der Form. Der Stab läßt sich durch eine Schraube feststellen. Außerdem sind 2 kurze Vierkantstäbe am Apparat, welche zur Führung der betreffenden Form dienen und genau in 2 Kerben derselben so einpassen, daß in dieser Stellung die Form genau unter der entsprechenden Preßplatte des Vierkantstabes resp. Stempels liegt. Zum Entformen wird die glatt abgestrichene Form unter den Stempel gebracht und dicht an die Führungsstäbe angelegt. Dann senkt

[1]) Tonind. Ztg. 1891, S. 337 u. 338.

man den Stempel mit leichtem Druck auf die Form, stellt ihn mittels der Schraube fest und kann nunmehr leicht und bequem die Form nach obenhin vom Probekörper abziehen. Dann löst man die Schraube, lüftet den Stempel etwas und nimmt den Probekörper fort. Diese Art des Entformens, welche zudem den Probekörper in keiner Weise in seinem Zusammenhange lockert, gewährt noch den Vorteil, absolut parallele Flächen zu schaffen, was in dem Falle von Wert ist, daß man die Zerreißproben nach dem Zerreißen auch noch drücken will. Es genügen dazu ein paar ganz leichte Schläge mit der Hand auf den Druckknopf, welche man, will man ganz genau und peinlich arbeiten, von der Schlagzahl in den Einschlag-Apparaten abziehen kann. Der Apparat ist also in mehrfacher Hinsicht vorteilhaft und empfehlenswert und zwar für Zug- wie für Druckfestigkeitskörper.

Fig. 149.

Der entformte Probekörper wird sofort in eine Zinkkiste gesetzt, welche mit einem Deckel verschließbar ist. Es geschieht dies aus dem Grunde, um das vorzeitige Austrocknen des Probekörpers besonders durch warme Zugluft zu verhindern, indem man ihn auf diese Weise in einer gleichmäßig feuchten Atmosphäre beläßt. Nach 24 Stunden resp. frühestens nach erfolgtem Abbinden des Probekörpers wird er unter Wasser oder an die Luft gelegt. Das Wasser ist alle 8 Tage zu erneuern[1]).

Luftproben sind nur wenig üblich: die Austrocknung der Probekörper ist zu ungleichmäßig; das erzeugt dann Spannungen in denselben und verursacht dadurch schlechte Festigkeiten.

---

[1]) Die Dichte der Probekörper bestimmt man durch Wägen oder im Michaëlis-Apparat zur Ermittelung der Kalkausgiebigkeit. Vergl. hierzu S. 686.

Auch Proben aus reinem Zement sind im allgemeinen nicht üblich, obgleich sie immerhin zur Erkennung des Zementes als Portlandzement gegenüber anderen Zementen nicht ohne Wert sind.

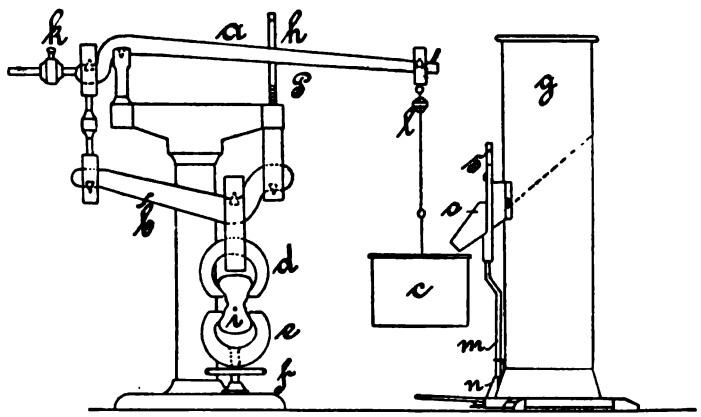
Unter Wasser bleibt der Probekörper bis unmittelbar zu dem Zeitpunkte, wo er geprüft wird. Man trocknet ihn alsdann oberflächlich ab und spannt ihn in den Apparat ein. —

Die gewöhnlichen Festigkeitsprüfungen sind diejenigen auf Zug- und auf Druckfestigkeit. Für beide Prüfungen sind recht brauchbare Apparate konstruiert worden, und zwar für

a) Zugfestigkeit der Hebelapparat nach Frühling, Michaëlis & Co., Berlin,

b) Druckfestigkeit: 1. die Amsler-Laffonsche hydraulische Presse nach dem Amagatschen Prinzip und 2. die Webersche Presse.

Fig 150.



a) Der Zugfestigkeitsapparat (Fig. 150), meist nur nach Michaëlis benannt, beruht auf einem Doppelhebelsystem *a b* mit 10 × 5 facher = 50-facher Übersetzung.

Die obere Klammer *d*, in welche der zu zerreißende Probekörper *i* eingespannt wird, hängt auf einem Dorn, die untere, *e*, ist mittels Kugelgelenks an einer Schraubenspindel mit Stellrad *f* befestigt. Diese Klammern mit gewölbten Angriffsflächen gewährleisten ein sicheres Angreifen der Zugkraft in 4 Punkten.

Ein Gegengewicht *k* dient zur genauen Ausbalancierung des ganzen Hebelsystems und zur Einstellung in die Gleichgewichtslage, wobei die Ebenen, welche man sich durch die Schneidekanten gelegt denkt, horizontale sind.

Zur Ausführung des Versuches hängt man einerseits den Probekörper vorsichtig in die ganz lockeren Klammern und andererseits den Becher *c* zur Aufnahme des Schrotes in die dazu bestimmte Aufhängevorrichtung *l*. Der Becher soll dabei etwa 7 cm über dem Boden entfernt sein. Nun bringt man durch Anziehen der Schraubenspindel die beiden Klammern dicht an den Probekörper, wobei streng darauf zu achten ist, daß dieser genau eingehängt ist, damit die Zugkraft aller 4 Angriffspunkte genau dieselbe ist.

Ist die Einhängung des Probekörpers und des Bechers so weit fertig, so läßt man nunmehr das Schrot in den Eimer laufen, wobei der letztere im ersten Momente etwas mit einem Finger unterstützt wird, um den ersten Stoß des Schrotes unschädlich zu machen. Beim Zerreißen des Probekörpers an der eingeschnürten Stelle fällt der Becher mit Schrotinhalt herab und schließt dabei zugleich automatisch den Schrotzulaufsapparat.

Der Becher nebst Schrot wird darauf auf einer Wage gewogen; das mit 10 multiplizierte Gewicht $\left(\frac{\text{50fache Übersetzung}}{\text{5 qcm Querschnitt}}\right)$ ergibt alsdann das Zerreißgewicht bezw. die Zugfestigkeit des geprüften Probekörpers.

Um sehr schwache Probekörper, z. B. Kalkluftmörtel, prüfen zu können, ersetzt man den großen Schrotbecher durch einen solchen von geringerem Gewicht und balanciert außerdem dieses selbst mittels des Gegengewichtes mit dem ganzen Hebelsystem aus. Man kann auf diese Weise von 1 kg Zugfestigkeit an prüfen.

Oder man bedient sich des einfacheren Apparates (Fig. 151), welcher ohne Übersetzung arbeitet. Die Klammern *a a*, welche den Probekörper *b* aufnehmen, hängen an einem eisernen Gerüst *c c*. An die untere wird der Eimer *d* direkt angehängt und dann der Schrotauslauf *e* durch Anziehen des Verschlusses *f*, bezw. der Sperrfeder *g* geöffnet.

Da hier keine Hebelübersetzung vorhanden ist, so ist die Zerreißfestigkeit pro qcm gleich $^1/_5$ des gefundenen Schrotgewichtes.

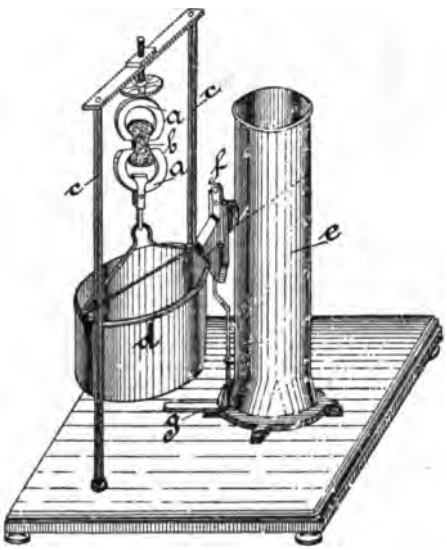
Auf die Resultate ist das mehr oder weniger rasche Einlaufen des Schrotes in den Eimer von nicht unbeträchtlichem Einfluß. Das Einlaufen ist deshalb dahin zu regulieren, daß pro Sekunde 100 g, in der Minute also 6 kg Schrot den Auslauf passieren.

Die Zugfestigkeit des Zementes und zwar als Normalmörtel (1 Zement : 3 Sand) ist vorläufig noch immer diejenige, welche als „normengemäß“ geprüft wird und demgemäß maßgebend ist, obwohl Zement fast niemals auf Zugfestigkeit beansprucht wird. Die Zugfestigkeit von reinem Zement hat schon weit mehr Wert, weil sie ein Bild von dem geprüften Mörtelmaterial gibt. Portlandzement hat rein die weitaus höchste Eigenfestigkeit unter allen Mörtelsubstanzen, aber im Normalmörtel kann er oftmals von Romanzementen übertroffen werden.

Der Prüfungstermin von Zementmörtel ist normengemäß nun derjenige nach 28 Tagen (1 Tag an feuchter Luft, 27 Tage unter Wasser) und zwar ausschließlich für Wasserlagerung. Die deutsche Normenfestigkeit für Portlandzement soll alsdann minimal 16 kg betragen.

Zweckmäßig ist es indessen, nicht nur diesen Endtermin, sondern auch die Vortermine von 3 und 7 Tagen zu prüfen. Es ist ganz klar, daß z. B. ein Zement, dessen Festigkeiten an diesen drei Terminen zu 10 kg, 15 kg und 22½ kg gefunden werden, entschieden höher zu bewerten ist als ein solcher, dessen Festigkeiten an den drei Terminen sich zu 16 kg, 20 kg und 22 kg ergeben, trotzdem doch die Endresultate

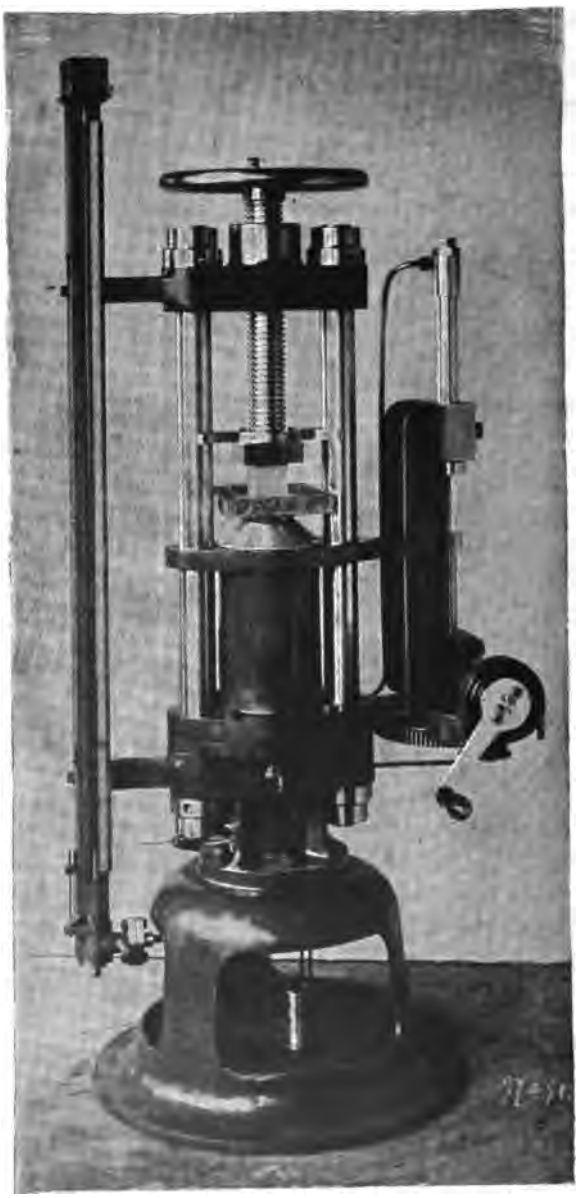
Fig. 151.



fast dieselben sind. Aber der erstere Zement bewegt sich in einer stärker aufwärts schreitenden Festigkeitskurve als der letztere, welcher vielleicht schon nach 6 Monaten seine Grenze erreicht hat, während der andere die seinige bis zu 2 Jahren steigert. — Außer den angegebenen drei Terminen soll man möglichst auch nach 3 und 6 Monaten, sowie nach 1 und 2 Jahren prüfen, da eigentlich nur die so erhaltene Festigkeitskurve maßgebend für die Bewertung eines Zementes ist.

b) Druckfestigkeitsapparate. 1. Unter den Apparaten zur Prüfung auf Druckfestigkeit hat in den letzten Jahren derjenige von Amsler-Laffon in Schaffhausen (Fig. 152) unbestritten die erste Stufe und zugleich ausgedehnteste Verbreitung erreicht. Der Apparat arbeitet mittels hydraulischen Druckes und beruht auf dem Amagatschen Prinzip,

Fig. 152.



statt mit der Kolbendichtung durch Manschetten nur mit dicht eingeschliffenem Kolben und dickflüssigem Öl zu arbeiten. Dadurch wird die Reibung aufgehoben und es tritt an deren Stelle die Klebrigkeit des Öles.

Der Apparat hat als Hauptteile zwei senkrecht übereinander gestellte Zylinder, die durch die Zugstangen der Presse und zwei am unteren Ende derselben angebrachte Muttern zusammengehalten werden. Im oberen Zylinder sitzt, mit Spielraum eingeschliffen, der Preßkolben. Sein oberes Ende besitzt eine sphäroidale Vertiefung, eine Pfanne, die zur Aufnahme der unteren Druckplatte dient. Diese Druckplatte sitzt mit einem kugelförmigen Unterteil in der erwähnten Pfanne. Die obere Druckplatte sitzt an der mit einem Griffrad versehenen Druckschraube und ist ähnlich der unteren Druckplatte geformt und konstruiert.

Am oberen Preßzylinder ist die Antriebskurbel des Apparates befestigt. Das rückwärtige Ende der Kurbelspindel trägt zwei Zahnräder, von denen das kleinere beim Hingange, das größere beim Rückgange der Preßspindel sich in Eingriff befindet. Wird die Kurbel von unten über links nach oben gedreht, so wird eine langsam fortschreitende Bewegung und damit ein Eindringen der genannten Preßspindel in den ölgefüllten Raum des oberen Preßzylinders, also Druck erzeugt. Soll die Preßspindel zurückgezogen, d. h. in die Ausgangsstellung gebracht werden, so hat man einfach die Antriebskurbel in entgegengesetzter Richtung zu drehen.

Der untere Preßzylinder enthält den großen Kolben des Differentialmanometers; der kleine Kolben dringt behufs Druckaufnahme durch den Boden in den oberen Preßzylinder ein. Nahe am oberen Rande des unteren Zylinders befindet sich eine kleine, rechteckige Öffnung, aus welcher ein mit dem Differentialmanometer fest verbundener Hebel hervorragt. Dieser Hebel dient dazu, den Differentialkolben des Apparates während des Versuches zu bewegen. Bei der großen Empfindlichkeit des Manometers ergaben sich nämlich zuweilen kleine Anstände, die dadurch behoben wurden, daß der ausbalancierte Hebel, mittels einer angemessenen Führung an die Kurbelwelle gehängt, von dieser automatisch in Bewegung gesetzt wird. Der Hohlraum des unteren Preßkolbens ist zum kleineren Teile mit Quecksilber, im übrigen mit Rizinusöl gefüllt, welches nach Bedarf mittels einer kleinen, seitlich rückwärts am unteren Preßzylinder befestigten Handpumpe eingebracht werden kann. Durch ein eisernes Röhrchen steht der untere Preßzylinder mit der lotrechten, auf einer Latte unwandelbar befestigten, ziemlich weiten Glasröhre des Manometers in Verbindung. Die Latte selbst wird durch zwei an dem Apparat befestigte Arme getragen. Auf der Vorderseite dieser Latte schleift, durch eine kleine Mikrometerschraube verstellbar, eine zweite, die Teilungen tragende Latte. Der Nullpunkt der Teilung befindet sich unten und kann mittels der genannten Mikro-

meterschraube auf den jeweiligen Stand des Quecksilbers im Glasrohr des Manometers eingestellt werden. In diesem Glasrohr ist ein ausbalancierter, eiserner Stabschwimmer angebracht. Der Faden, an welchem das Gegengewicht des Schwimmers hängt, läuft über eine, am oberen Ende der festen Latte ganz leicht gebremste, kleine Rolle. Der leiseste Zug am Faden der Bremsbacke genügt, um den Stabschwimmer in eine langsame Abwärtsbewegung zu versetzen. Sitzt demnach der Schwimmer auf der Quecksilbersäule auf und steigert man den Druck im Apparate, so wird vermöge der gewählten Konstruktion der Stabschwimmer nahezu widerstandslos mitgenommen und bleibt an der höchst erreichten Stelle der Quecksilbersäule stehen, wenn der Druck absichtlich oder zufolge der Überwindung der Kohäsion des Materials eines Versuchskörpers abnimmt und die Quecksilbersäule zu sinken beginnt.

Die bei den Prüfungen erforderlichen Handgriffe etc. etc. sind die folgenden:

Einlagern des Probekörpers in den Apparat,

Ein- bis zweimal Hin- und Herbewegen des Differentialkolbens von Hand oder mittels der Antriebkurbel,

Einstellen des Nullpunktes der Teilungen auf das Niveau der Quecksilbersäule, bezw. auf den unteren Rand des Schwimmers,

Anziehen der oberen Druckplatte mittels des Griffrades der Preßschraube,

Druckerteilung durch entsprechende Bewegung der Antriebskurbel,

Ablesen der gefundenen Druckfestigkeit des Probekörpers am Manometer,

Zurückführen der Preßspindel durch die entsprechende Kurbelbewegung,

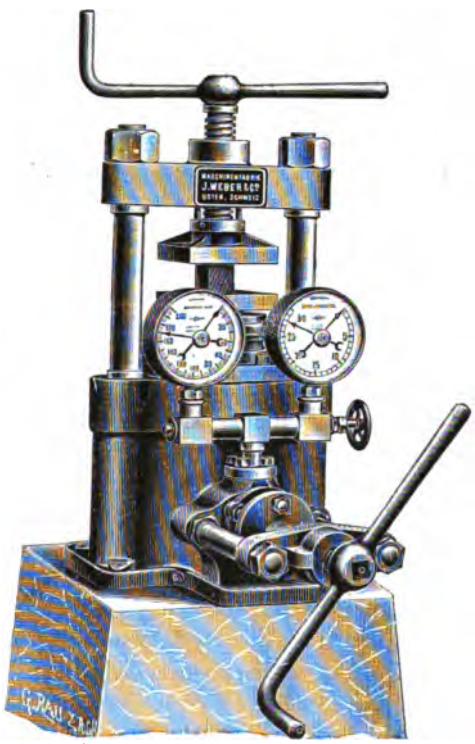
Reinigen des Apparates von dem zerbröckelten Material des Probekörpers.

Der Amsler-Laffonsche Apparat arbeitet sehr genau und gibt bei entsprechend guter Anfertigung der Probekörper recht befriedigende Resultate. Leider ist er nur etwas zu empfindlich und bedarf sehr vorsichtiger Handhabung, paßt also kaum in ein Fabrikslaboratorium. Auch ist der Preis ein sehr hoher.

Da indessen die Ermittelung der Druckfestigkeit eines Zementes eine viel wichtigere als diejenige der Zugfestigkeit ist, so hat man verschiedentlich kleinere und billigere Pressen konstruiert. Von diesen Pressen ist recht tauglich und gibt für die Technik in der Praxis vollkommen genügend scharfe Resultate diejenige von J. Weber & Co., Uster (Schweiz), und zwar in der vom Verfasser modifizierten resp. verbesserten Form; sie ist für Fabriken äußerst empfehlenswert.

2. Die Webersche Presse (Fig. 153) besteht ebenfalls aus zwei Preßplatten, deren obere durch eine Schraubenspindel auf und ab beweglich ist. Als Führung dieser Schraubenspindel dient eine eiserne Traverse, welche durch zwei Eisensäulen am unteren Teile des Apparates befestigt ist. Der untere Teil der Presse besteht aus dem Preßzylinder nebst Preßkolben, welch letzterer die untere Preßplatte trägt und durch

Fig. 153.



Manschetten gegen Ölverlust abgedichtet ist. Am Vorderteil des Apparates ist die Kolbenführung angebracht, welche einerseits den in das Öl einzutreibenden Kolben, andererseits ein Doppelmanometer trägt.

Das eine derselben ist für hohe, das andere, durch eine kleine Schraubenspindel abstellbare ist nur für niedere Festigkeiten (Kalkmörtelproben etc.) justiert. Der Druck des eingetriebenen Kolbens wird durch das Öl einerseits auf die Preßplatten, andererseits auf die Manometer übertragen und kann direkt abgelesen werden. Benutzung des Apparates wie bei der Amsler-Presse.

Die Druckfestigkeit eines guten Zementes ist eine ganz bedeutende; sie beträgt anfangs ungefähr das 8—9-fache der Zugfestigkeit, steigt aber im Lauf der Zeit bis auf das 12—15-fache. Als Prüfungstermine sind 3, 7 und 28 Tage, 3 und 6 Monate und 1 und 2 Jahre einzuhalten, sowohl für reinen Zement wie für Normalmörtel. Als Druckform dient ein Würfel von 7,07 cm Kantenlänge und 50 qcm Druckfläche.

Außer der Zug- und Druckfestigkeit wird noch auf Adhäsions- und neuerdings auch auf Biegungs- und Lochungsfestigkeit geprüft.

a) Adhäsionsfestigkeit. Man wählt als Haftmaterial entweder natürlichen Stein, Marmor, gerauhtes Glas, Ziegel oder auch, nach Michaëlis, Haftkörper aus fettem Zementmörtel, etwa 1 Zement: 2 Sand. Man bringt den Haftkörper in den unteren Teil der Form ein, füllt dann den zu prüfenden Mörtelbrei auf und schlägt ihn von Hand ein. Dann legt man eine Glasscheibe auf, dreht diese mit Form und Inhalt um und drückt mittels eines Holzkernes den fertigen Probekörper aus der Form. — Michaëlis hat für seine Probe noch besondere Formkästen gewählt, welche die Anfertigung der Adhäsionsproben merklich erleichtern.

Nichtsdestoweniger hat sich die Prüfung auf Adhäsionsfestigkeit nicht besonders einzuführen vermocht. Es bildet sich nämlich zwischen dem Haftkörper und dem eingeschlagenen Mörtel eine Schlammschicht, welche die Genauigkeit der Resultate stark beeinträchtigt.

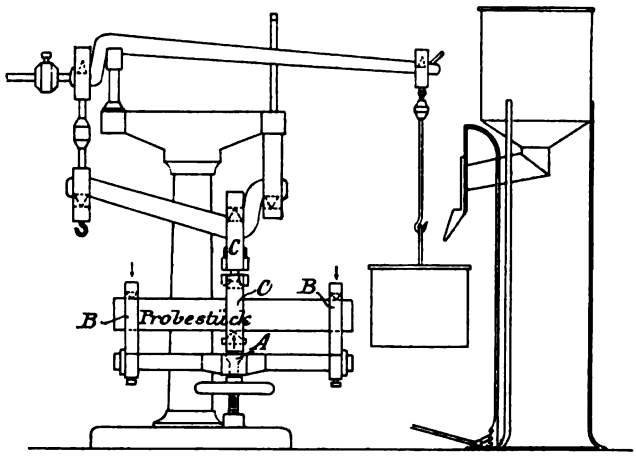
Die weitere Behandlung erfolgt genau wie bei den Zugfestigkeitsproben im Normal-Zerreißapparat, welcher dazu mit entsprechenden Klammern ausgerüstet werden kann.

b) Biegungsfestigkeit[1]). Zur Prüfung auf Biegungsfestigkeit eignet sich der bekannte Zerreißapparat, nachdem derselbe dazu mit der nötigen Einrichtung (Fig. 154) versehen ist. Diese besteht aus einer genügend kräftigen stählernen Brücke *A*, die an Stelle der unteren Zugklammern auf der mit dem Handrad versehenen Zugschraube im Kugelgelenk sitzt. Auf den beiden zylindrischen Schenkeln der Brücke sind die Sättel *B B* aufgesteckt, welche die äußeren Stütz- bezw. Auflagepunkte des Probestabes bilden. Der Angriff der Kraft befindet sich in der Mitte des Stabes auf der unteren Seite, indem sich hier die Druckschneide des Gehänges *c* an den Probestab anlegt. Durch Belastung des Hebelwerkes wird das Gehänge *c* gehoben, die Schneide wird gegen das Probestück gedrückt und schließlich wird, nach genügender Steigerung der Last, der Bruch des Stabes herbeigeführt. Spannweite und Querschnittsdimensionen des Probestabes sind behufs Vereinfachung der Berechnung der Biegungsfestigkeit auf ein bestimmtes Maß gebracht. Zu-

[1]) Nach Michaëlis, Tonind.-Ztg. 1898, 408. Protokoll des Vereins Deutscher Portlandzement-Fabrikanten.

nächst ist für den Versuch ein Probestab von quadratischem Querschnitt mit 4 cm großer Querschnittsseite vorgesehen, da dieser Stab nach Durchführung des Biegungsversuches auch für Druckversuche vorzüglich geeignet ist. Als Spannweite ist ein freier Abstand der Stützschneiden von 256 mm angenommen. Für diesen Querschnitt und die bezeichnete Spannweite ergibt sich die Biegungsspannung s gleich dem 30-fachen der am Hebel 1 : 50 aufgewandten Last. Die Verschiebung der Sättel *B B* ist auf der Brücke *A* nach außen durch zwei Stellringe begrenzt. Nach der Mitte der Brücke zu verschoben, ergibt sich für die Sättel ein Endabstand von 100 mm. Diese Stützweite kommt bei kleinen Probe-

Fig. 154.

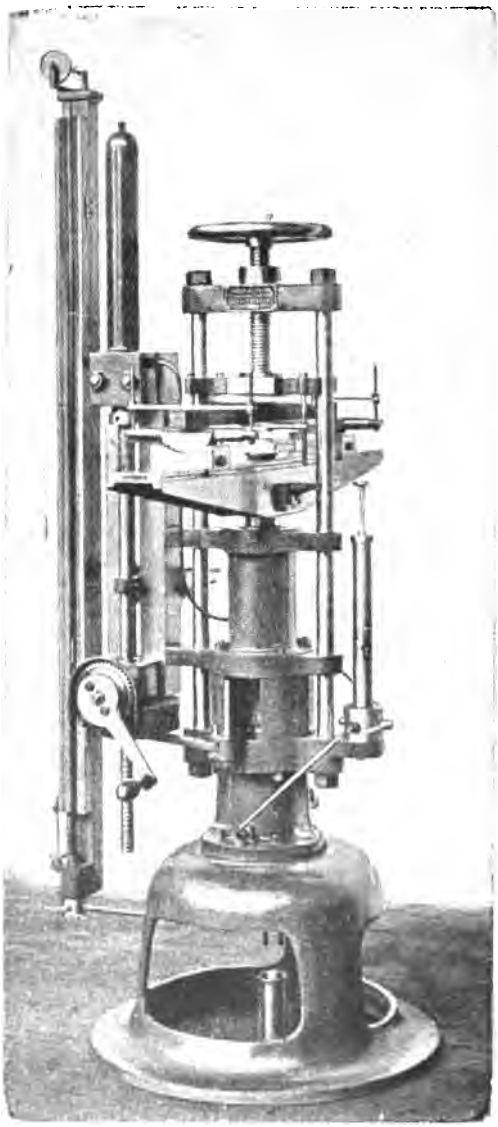


stäbchen mit 2,2 cm quadratischem Querschnitt in Anwendung. Zum Brechen der 2 cm dicken Stäbe muß die Druckschneide des Gehänges um 2 cm gehoben werden. Sie ist zu diesem Zweck mit seitlichen Führungsleisten versehen und zum Verschieben im vertikalen Sinne eingerichtet. Durch Unterlage eines 2 cm dicken Stahlklötzchens wird die verlangte erhöhte Lage erhalten.

In der Praxis beträgt die Biegungsfestigkeit etwa das Doppelte der Zugfestigkeit.

Auch Amsler-Laffon haben einen vorzüglichen Biegungsfestigkeits-Prüfungsapparat konstruiert, bis zu 5000 kg Leistungsfähigkeit, in Anlehnung an ihre schon beschriebene Druckpresse (Fig. 155). Die Träger der Endschneiden lassen sich auf dem Biegebalken verschieben und festklemmen. Die Endschneiden sind beweglich gelagert, sodaß sie sich der Auflagefläche des zu prüfenden Gegenstandes anschmiegen können.

Fig. 155.

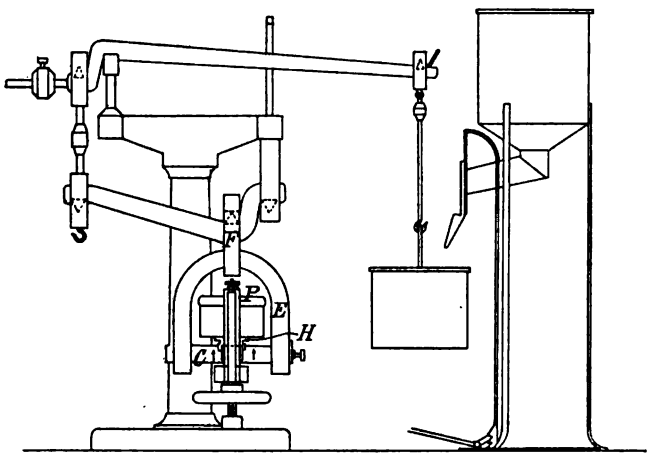


Die Mittelschneide kann ihre Richtung nicht verändern; sie bestimmt die Lage der Probeplatte. Sie ist an der zur Prüfung von Druckproben dienenden oberen Preßplatte befestigt, die mittels Handrad und Schrauben-

spindel vor dem Versuch in passende Höhe gestellt wird. Während des Versuches bleibt die Mittelschneide stehen. Der Biegebalken mit den Endschneiden wird durch den Druckkolben, der im oberen Zylinder spielt, in die Höhe gedrückt. Der hydraulische Druck auf den Kolben wird durch Öl erzeugt, das von einer einfachen Kolbenpumpe in den Zylinder gepreßt wird. Im übrigen arbeitet der Apparat wie die schon beschriebene Druckpresse.

Mit dieser Maschine können Platten bis zu 35 cm Breite und 17 cm Höhe geprüft werden. Die größte Entfernung der Endschneiden beträgt 110 cm, die kleinste 30 cm. Das Spiel des Druckkolbens beläuft sich auf 7 cm. Als größte Beanspruchung sind 5000 kg angenommen.

Fig. 156.



c) Lochungsfestigkeit[1]). Über den Erhärtungsprozeß verschaffen Versuche mit Eintreiben von Dornen in den Zement oftmals wünschenswerten Aufschluß. Auch den dazu benutzten Apparat hat Michaëlis mit dem Normalzerreißapparat in Verbindung gebracht. Als Probekörper werden die in der 8 cm weiten und 4 cm hohen zylindrischen Dose des Vicatschen Nadelapparates (S. 727) erzeugten Zylinder benutzt. Der Probezylinder wird in den Rahmen *A* eingebracht und gegen eine stählerne Druckplatte gelagert, wobei er zunächst auf einer in vertikaler Richtung verstellbaren Konsole *H* ruht. Der Rahmen *A* selbst sitzt, im Kugelgelenk beweglich, auf der Stellschraube des Zerreißapparates. Unter dem Probestück befindet sich ein Stahldorn in der Brücke *C*. Letztere wird von dem hufeisenförmigen Bügel *E* getragen, der auf der Spitze

[1]) Vergl. hierzu auch die Nadelproben beim Traßmörtel S. 695.

des Gehänges *F* ruht. Hiernach muß der Dorn bei einer Belastung des Hebelwerkes der aufwärts gerichteten Bewegung des Gehänges *F* folgen, so daß er, während der Probezylinder im Rahmen *A* an der Druckplatte fest anliegt, in den Zylinder bei entsprechend gesteigerter Last eindringt. Zur leichteren Einführung der Probezylinder ist einer der Arme des Rahmens *A* mit Scharnier versehen, so daß der Rahmen nach einer Seite zu vollständig geöffnet werden kann. Der bewegliche Arm ist aus Stahl von genügender Widerstandsfähigkeit.

Die Prüfung von Mörteln durch Eintreiben von Dornen ist bereits mehrfach in Frankreich in Gebrauch und zwar an Stelle der früher hierzu üblichen, für diesen Zweck aber völlig unzureichenden Vicat-Nadel. Die Nadel von 1 qmm Querschnitt ist zu schwach; für die Dorne ist ein solcher von 1 qcm wohl am besten geeignet. Speziell für Festigkeiten von Kalken dürfte dieses Verfahren sehr angebracht erscheinen. —

Volumbeständigkeit. — Einen wesentlichen Einfluß auf die Festigkeit hat die Volumbeständigkeit des Zementes, die wie im Wasser so auch an der Luft eine möglichst unbedingte sein soll. Mangelnde Volumbeständigkeit äußert sich an der Luft zunächst darin, daß die Proben aus solchem Zemente „absanden", mürbe werden, abbröckeln und schließlich gänzlich zerfallen, während sie im Wasser Verkrümmungen erfahren, netzartige Risse über den ganzen Kuchen oder radialverlaufende Kantenrisse erhalten, welche nach dem Rande zu auseinanderklaffen. Auch Warzenbildung deutet auf schlechte Volumbeständigkeit, d. h. „Treiben" des betreffenden Zementes.

Die üblichen „Normenproben" auf Volumbeständigkeit bestehen einfach darin, daß man die Kuchen, wie sie bereits für die Prüfung auf Abbindezeit angefertigt wurden, einfach unter Wasser legt und dann längere Zeit (28 Tage) darin beläßt. Zeigen sich nach Ablauf dieser Frist nicht jene vorbeschriebenen Treiberscheinungen, so spricht man den Zement als genügend volumbeständig an. Abgesehen nun, daß diese Proben nicht immer scharf resp. sicher genug und z. B. für „Gipstreiben", d. h. Treiben infolge zu hohen Gehaltes an Schwefelsäure, unter Umständen sogar noch zu kurz sind, beanspruchen sie viel zu viel Zeit. Man hat deshalb nach beschleunigten Proben gesucht und diese auch gefunden in

a) Heintzels Kugelglühprobe,
b) Darre resp. Dampfdarre und
c) Michaëlis' Kochprobe.

Außer diesen Proben sind hier und da noch einige andere üblich, z. B. Prüssings Preßkuchen-Probe und Erdmengers Hochdruckprobe; indessen gewähren die obigen drei Proben schon ein genügend scharfes Bild über die Volumbeständigkeit eines Zementes.

a) Heintzels Glühprobe. Man befeuchtet 150 g Zement mit nur so viel Wasser, daß er sich in der Hand gerade noch zu einer Kugel ballen läßt, d. h. mit ca. $^2/_3$—$^3/_4$ des für Normalkonsistenz benötigten Wassers. Diese Kugel setzt man sofort nach der Anfertigung auf ein Drahtnetz oder eine Eisenplatte und erhitzt sie darauf während 3 Stunden mittels eines einfachen Bunsenbrenners. Etwaiges Treiben zeigt sich darin, daß die Kugel von unten her sich aufblättert und durch Risse mehr oder weniger tief zerklüftet wird.

b) Darre und Dampfdarre. Man stellt sich aus 75 g Zement mittels der für Normalkonsistenz nötigen Menge Wassers einen Brei her, dem man durch einen gehöhlten runden Löffel zunächst Kugelgestalt gibt, und bringt ihn auf eine dünne Glasplatte, wo man ihn durch senkrechtes Aufstoßen derselben sich zu einem Kuchen von ca. 10 cm Durchmesser und 1 cm Dicke ausbreiten läßt. Die Ränder sollen nicht unnötig flach verlaufen. Die fertigen Kuchen werden 24 Stunden lang, jedenfalls aber bis nach erfolgtem Abbinden, in feuchter Atmosphäre gehalten, dann bis zur Sättigung in Wasser getaucht und auf eine Eisenplatte gebracht, wo sie während 3 Stunden auf 180—210° C. erhitzt werden. — Diese gewöhnliche Trockendarre kann man noch, ebenso wie auch die Glühprobe unter a) durch Überdecken eines Uhrglases verschärfen: Dampfdarre. Die Kuchen sind dann im Anfang der Prüfung der Einwirkung heißer Dämpfe ausgesetzt.

c) Kochprobe. Zur Ausführung derselben bringt man die gleichen Kuchen[1]), wie sie für die Darrprobe benutzt werden, in ein Gefäß mit kaltem Wasser und bedeckt dasselbe mit einem Uhrglase. Dann erhitzt man zum Kochen und beläßt die Kuchen in dem kochenden Wasser während 3 Stunden.

Bleiben bei den Proben b) und c) die Kuchen klingend hart, so deutet das auf vollständige Volumbeständigkeit. Andernfalls treten die oben geschilderten Treiberscheinungen auf, ja bei der Kochprobe können schlechte Zemente vollständig zu Brei zerfallen.

Die Ursachen des Treibens sind sehr verschiedener Art; sie mögen hier nur gestreift werden. Zunächst kommt schlechte, d. h. nicht genügend feine Mahlung und unzureichende Mischung der Rohmaterialien in Betracht, dann mangelhaftes Brennen, zu hoher Schwefelsäuregehalt, sowie zu viel Kalk, d. h. eine Überschreitung der oberen Grenze des hydraulischen Moduls. Auch die Magnesia soll in Mengen über 5 Proz. Veranlassung zum Treiben geben; indessen ist hierfür noch kein endgültiger Beweis erbracht.

---

[1]) Tetmajer kocht Kugeln (wie bei der Glühprobe beschrieben) und nicht in Süßwasser, sondern in Seewasser.

Aus umfassenden Volumbeständigkeitsprüfungen Tetmajers[1]) scheinen folgende Punkte in Bezug auf die Volumbeständigkeit von Zementen klargelegt zu sein:

1. Portlandzemente, welche die Kuchenproben, Luft- und Wasserlagerung, tadellos bestanden haben, zeigen auch in den beschleunigten Volumbeständigkeitsversuchen tadelloses Verhalten.

2. Portlandzemente, welche in der Kuchenprobe-Luftlagerung zweifelhaftes Verhalten zeigten, abgesandet, bezw. früher oder später mürbe und rissig wurden oder gänzlich zerfallen sind, haben auch die beschleunigten Volumbeständigkeitsversuche nicht bestanden.

3. Portlandzemente, die in der Kochprobe nach etwa 3 Stunden zu Brei zerfallen sind, in der Darrprobe spez. in der Dampfdarre nach 3 Stunden sich werfen, kantenrissig, mürbe und leicht zerreiblich werden bezw. zerfallen und in der Glühprobe die charakteristischen Rissebildungen erleiden, beginnen, an der Luft belassen, oft schon nach 6 Monaten zu zerfallen.

4. Portlandzemente, welche bei der Kochprobe innerhalb 3 Stunden zu Brei zerfallen und in der Darr- und Glühprobe gleich schlechtes Verhalten zeigen, bestehen weder die Kuchenprobe-Luftlagerung noch diejenige der Wasserlagerung. Die ersten Anzeichen schädlicher Volumveränderungen kommen bei diesen Zementen oft schon nach wenigen Tagen zum Vorschein, und zwar reagieren diese Zemente unter Wasser wesentlich rascher als an der Luft.

5. Tadelloses Verhalten im Wasser läßt durchaus nicht auf gleiches Verhalten an der Luft schließen. Portlandzemente, welche unter Wasser stehen, an der Luft aber wenn auch erst nach längerer Zeit die anfängliche Kohäsion allmählich fortschreitend verlieren, werden als eigentliche „Lufttreiber" angesprochen. —

Alle Zemente nun erfahren wie auch die natürlichen und künstlichen Bausteine gewisse Änderungen in der Ausdehnung, die für normale Zemente im Wasser in einer Ausdehnung, an der Luft in einer Schwindung bestehen.

Diese Dehnungsverhältnisse werden mittels des Bauschingerschen Tastapparates (Fig. 157) bestimmt[2]). Schwache Dehnung im Zemente wirkt, weil verdichtend, entsprechend günstig, stärkere würde unter Umständen den Zusammenhang des Mörtels gefährden.

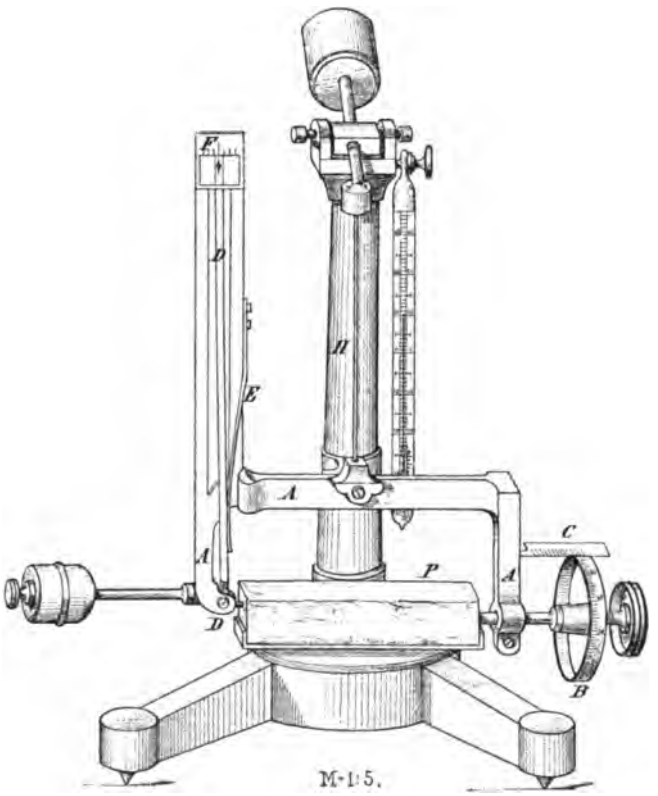
Der Apparat ist folgendermaßen eingerichtet: An dem einen Schenkel des Messingbügels *A* befindet sich die Mutter für eine feine Mikrometerschraube, für welche auf der Trommel *B* noch $^1/_{100}$ Umdrehungen gemessen und Zehntel dieser Teile, also $^1/_{1000}$ Umdrehungen

[1]) Hydraulische Bindemittel, 1893, Heft 6, S. 230 u. 231.

[2]) Mitteilung a. d. mech.-techn. Laboratorium der techn. Hochschule in München 8, 13.

geschätzt werden können. Die ganzen Umdrehungen zeigt die Teilung *C*. Am andern Schenkel des Bügels befindet sich die Drehungsachse eines Fühlhebels *D—D*, dessen kurzer Arm in eine stumpfe Stahlspitze endigt, während der längere, einen Index tragende Arm von einer Feder *E* stets nach links gedrängt wird. Diese Feder findet ihre Stütze an einer rahmenartigen Fortsetzung des linken Bügelschenkels nach oben hin, an welchem Rahmen auch eine kleine Teilung *F* mit markiertem Mittelstrich angebracht ist.

Fig. 157.



In eine ähnliche stumpfe Spitze, wie der kleine Arm jenes Fühlhebels, endigt die Mikrometerschraube, und beide Spitzen legen sich beim Gebrauch des Instrumentes in entsprechende Körner, welche in die kleinen etwas hervorstehenden Deckflächen der eingekitteten Konusse eingelassen sind. Um aber dieses Anlegen der Spitzen ohne seitlichen Druck bewerkstelligen zu können, ist der mittels eines Gegengewichtes

ausbalancierte Bügel in der Mitte seines Quersteges mittels eines dicken Messingdrahtes H an dem einen Ende eines Wagebalkens so aufgehängt, daß er nach beiden Seiten und auch auf- und abwärts leicht beweglich ist. Zu dem Ende bewegt sich der Messingdraht H an beiden Enden in Kugelgelenken und der Bügel selbst noch zwischen zwei Spitzenschräubchen um eine horizontale Achse, während am andern Ende des Wagebalkens ein verschiebbares Gewicht den ganzen Bügel nebst Aufhängevorrichtung balanciert.

Auf diese Weise ist es möglich, das Instrument, wenn nötig, unter gleichzeitiger Drehung der Mikrometerschraube, so an das Probestück anzulegen, wie oben gesagt wurde. Darauf wird die Mikrometerschraube so weit vorwärts bewegt, bis der längere Arm des Fühlhebels auf der andern Seite auf den markierten Mittelstrich der Teilung einspielt. Man ist dann sicher, daß die Stahlspitzen der Schraube und des Fühlhebels mit einem bestimmten, der Stärke der Feder E entsprechenden Druck gegen ihre Körner gedrückt werden, und kann dann den Stand der Mikrometerschraube ablesen. Daß beim Gebrauch des Instrumentes die Einstellung des Fühlhebels stets von einer Seite her bewerkstelligt werden muß, etwa stets durch Vorwärtsdrehen der Mikrometerschraube, um den toten Gang derselben zu eliminieren, bedarf keiner näheren Erwähnung.

In Betracht zu ziehen ist bei den Messungen, daß sie stets bei ein und derselben Temperatur stattfinden müssen; eventuell muß also nachträglich eine Korrektur stattfinden, welche für $\pm 1^0$ C. $= \pm$ 0,002 Skalateile beträgt. Auch sollen die Proben im Wasser resp. an der Luft mindestens 3 Stunden vorher im temperierten Raume untergebracht sein.

Die erstmalige Ausmessung des Probekörpers, welcher zu 95 cm Länge als quadratisches Prisma in eine entsprechende Form eingeschlagen wird, geschieht nach 48 Stunden, während das Einkitten der Metallkörnchen bereits nach 24 Stunden erfolgte. Dabei müssen die Probekörper stets ganz genau und immer wieder in ein und derselben Lage eingespannt werden, um jegliche Fehlerquelle auszuschließen.

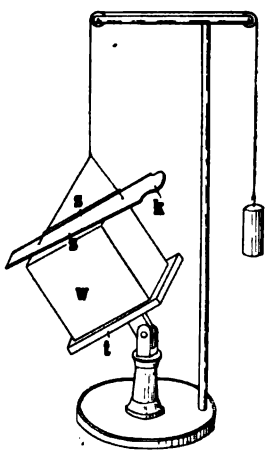
Nun entspricht der Nullpunkt der Skala bei genau einspielendem Fühlhebel einer Tasteröffnung von 95,000 mm. Ein Umgang der Meßschraube = ein Skalateil = 0,500 mm, ein Trommelteil $= \frac{0{,}500}{100} =$ 0,005 mm.

Für 100,000 mm absolute Länge z. B. ergibt sich eine Ablesung von 10,000 Skalateilen, aus welcher Ablesung die Länge des ausgemessenen Stabes mit Hinzurechnung der vorstehend angegebenen Tasterweite bei Null (95,000 mm) $= \frac{10{,}000}{2} + 95{,}000 = 100{,}000$ mm folgt. —

Als Kontrolle hierfür dient ein beigegebenes, in Holz gefaßtes Stahlstäbchen von genau 100,000 mm Länge.

Da bei einem Krummwerden der Stäbe eine exakte Messung unmöglich sein würde, so hat Klebe in München versucht, die Messungen durch einen Meßkeil vorzunehmen (Fig. 158). Als Probekörper können die gewöhnlichen Festigkeitsproben für Zug und Druck verwendet werden. Diese Proben bereitet man für die Messung vor, indem man in dieselben, während das Material noch plastisch ist, unter Benutzung geeigneter, dem Apparat beigegebener Deckplatten, je zwei gewöhnliche Stecknadeln ohne Kopf (nicht Stahlnadeln) in einem Abstand von 50 mm so einführt, daß sie 5—6 mm hoch aus der oberen Fläche des Probestückes hervorragen. Die Nadeln *s s* dienen sowohl als Anschlag wie auch als Merkpunkt für den Meßkeil *k*, der den Hauptbestandteil des Apparates bildet. Die zwischen den Nadeln liegende freie Strecke von ca. 50 mm Länge ist die für die Messung in Betracht kommende Gebrauchslänge. An den Längskanten des Keiles ist eine Millimeterteilung aufgetragen. Die Breite des Keiles am unteren Ende zwischen den Teilstrichen 0—0 ist auf 47,5 mm, am oberen Ende zwischen den Teilstrichen 10—10 auf 52,5 mm bemessen. Jedem Zwischenraum von 1 mm in der Längsrichtung entspricht ein Breitenunterschied von $^1/_{20}$ mm. Damit der Keil stets mit einem gleichen Druck gegen die Nadeln *s s* anliegt, ist an seinem oberen Ende eine Schnur mit einem Gegengewicht befestigt. Soll der Probekörper ausgemessen werden, so bringt man ihn auf einen im Winkel von 30° geneigten Stativteller *t* und überdeckt die Fläche zwischen den Nadeln mit einem ebenen, glatten Blechabschnitt, um eine gleichmäßig beschaffene Gleitbahn zu erhalten. Auf dieser Bahn, die stets rein gehalten werden muß, läßt man den Keil langsam niedergleiten, wobei man ihn am unteren Ende vorsichtig so lenkt, daß die gleichnamigen Teilstriche zu beiden Seiten des Keiles gleichzeitig mit den Nadeln in Berührung kommen und an beiden Kanten die gleichen Ablesungswerte erhalten werden. Von Wichtigkeit ist, daß der Druck an den Berührungspunkten von Nadeln und Keil stets gleich groß ist; er soll nur durch die Neigung des Tellers und durch das Eigengewicht des Keiles bewirkt werden. Ein Nachdrücken des Keiles von Hand ist unzulässig.

Fig. 158.



Ist der Keil mit den Nadeln in Berührung, so wird der Stand des Keiles an den Berührungspunkten abgelesen, wobei die Nadeln, wie anfangs erwähnt, als Merkstelle dienen. Kleine Unterschiede an den Anlegepunkten werden ausgeglichen, indem man aus den Ablesungen das Mittel zieht. Ergibt sich für die Berührungspunkte z. B. eine Ablesung von 4,45 bezw. 4,47, also im Mittel 4,46, so entspricht dieser Wert einem Nadelabstand von $\frac{446}{200}$ + der dem Nullpunkt des Keiles zukommenden Breite. Diese letztere Breite aber ist, wie schon bemerkt, 47,50 mm. Für die Berührungspunkte ist sonach die Meßlänge im vorliegenden Falle $\frac{446}{200} + 47{,}50 = 49{,}73$ mm.

Nach dem Gebrauch müssen die Stahlschienen des Keiles stets gut eingefettet werden. Schienen und Gleitbrett sind vor dem Gebrauch sorgfältigst zu reinigen.

Von anderweitigen Prüfungen sind noch zu nennen und werden verschiedentlich ausgeführt:

a) die Mörtelausgiebigkeit,
b) die Wasserdurchlässigkeit,
c) die Frostbeständigkeit und
d) die Abnutzbarkeit.

Von den vorstehenden Prüfungen ist

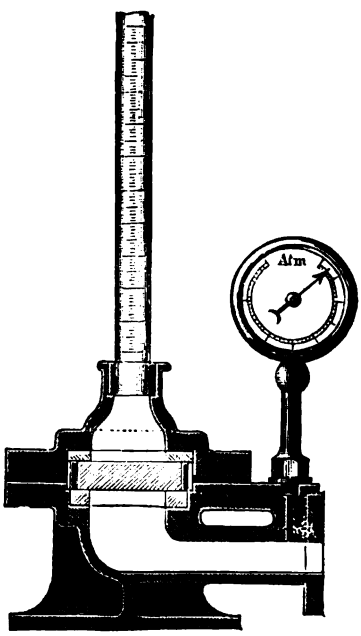
a) die Mörtelausgiebigkeit bereits beim Luftkalk (S. 686) beschrieben. Die Ausgiebigkeit von Zementmörteln wird mit demselben Apparat in analoger Weise, nur ohne das Wasserbad, ausgeführt. Man mengt 100 g Zement mit der fraglichen Menge Sand, d. h. 300, 400, 500 etc. g, gibt das Gemisch in die Dose und setzt nach und nach soviel Wasser hinzu, daß schließlich die Masse beim Aufstoßen sich in einen Brei verflüssigt, über welchem dann noch einige Kubikzentimeter Wasser stehen bleiben. Diese zieht man mit etwas Fließpapier vorsichtig ab und läßt dann den Apparat, mit einem Uhrglase bedeckt, 24 Stunden stehen. Darauf gibt man mit der Pipette 200 ccm Wasser auf und kann direckt das Volumen des gebildeten Mörtelbreies ablesen.

b) Die Wasserdurchlässigkeit wird mit folgendem Apparat (Fig. 159) bestimmt[1]). Er besteht aus einem Bodenstück und einer gußeisernen Haube, welche in eine in ccm geteilte Glasröhre ausläuft. Zwischen dem Bodenstück und der Haube wird der zu prüfende Probekörper zwischen Gummischeiben mit 4,5 cm Lochweite eingeklemmt. Das auf einem Betonsockel unwandelbar montierte Bodenstück des Apparates besitzt ein mit Manometer ausgerüstetes Flanschenrohr, welches

[1]) Tetmajer, Hydraul. Bindemittel 1893, Heft 6, S. 109—111.

an eine Wasserleitung mit mindestens 4,5 Atmosphären Überdruck angeschlossen wird. Zwischen Bodenstück und Wasserleitung wird zum Leeren des Apparates und behufs Regulierung etwaiger Schwankungen des Wasserdruckes ein T-Stük mit Ablaßhahn eingeschaltet. Während des Versuches steht dieser Hahn teilweise geöffnet, so daß das überschüssige Wasser abfließen kann. Selbstverständlich wird auf diesem Wege eine genaue Regulierung der auftretenden Druckschwankungen nicht erreicht; immerhin zeigt das Manometer nunmehr unwesentliche Schwankungen. Die Erzeugung der Probekörper geschieht von Hand. Das zu prüfende Bindemittel wird im gewünschten Mischungsverhältnisse mit Sand zum Mörtel angerührt und in Messingringe von 7,2 cm lichter Weite und 2,0 cm Höhe eingeschlagen. Nach 24 Stunden werden die Probekörper unter Wasser gelegt.

Fig. 159.



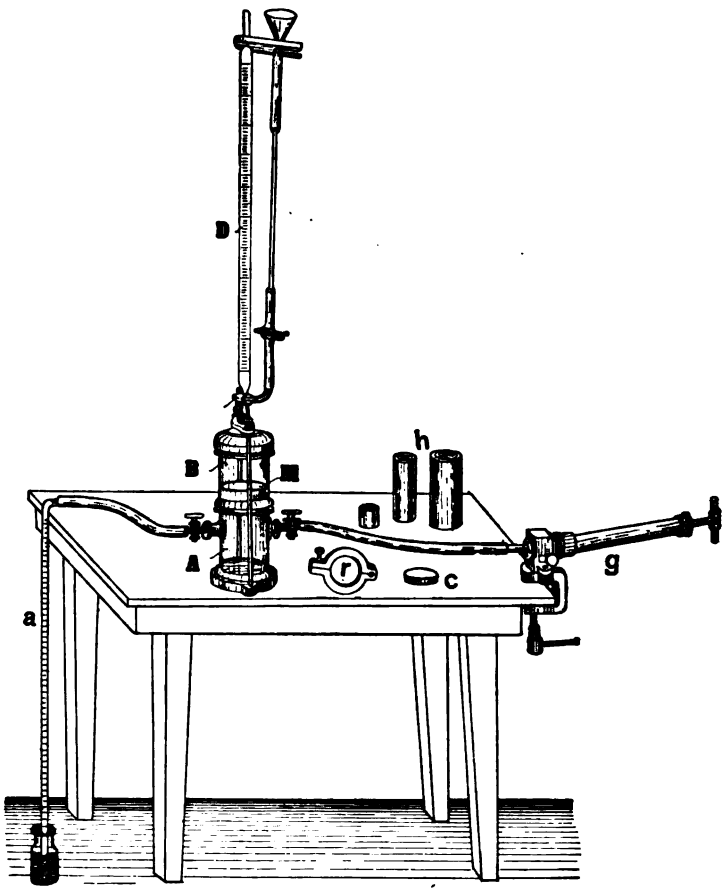
Zur Prüfung auf Durchlässigkeit werden die Probekörper unter einer Luftpumpe vorsichtig mit Wasser gesättigt und hierauf samt deren Umfassungsringen zwischen die erwähnten Gummischeiben, bei mit Wasser vollständig gefülltem Bodenstücke in den Apparat gespannt. Mittels Pipette oder Kautschukschlauches wird die Haube des Apparates mit Wasser bis auf eine beliebige Marke des Meßrohres gefüllt, abgelesen und der Probekörper durch Öffnen des Absperrventils der Wasserleitung unter Druck gesetzt. Nach Verlauf von 1, 2, 4, 8, 24 und mehr Stunden wird wiederum abgelesen und das Ergebnis der Messung auf die Einheit der Zeit und der dem Drucke ausgesetzten Fläche des Probekörpers bezogen.

Hat man keine Wasserleitung mit genügendem Überdruck zur Verfügung, so kann man sich auch eines kleinen Apparates von Michaëlis bedienen, welcher mit einem durch Quecksilber oder eine Luftpumpe erzeugten Vakuum arbeitet und hinreichend befriedigende Resultate ergibt (Fig. 160). Der Apparat setzt sich zusammen aus einem Glaszylinder *A* mit zwei seitlichen Tuben und genau abgeschliffenem Rande, auf welchem der Träger *M* für den Probekörper aufsitzt, einem Aufsatz *B* und einer graduierten Meßröhre *D*, welche durch einen Gummistopfen

luftdicht in den Aufsatz einmündet. Die Meßröhre ist in 200 ccm zu je $^1/_2$ ccm eingeteilt und kommuniziert mit einem durch Quetschhahn verschließbaren Trichterrohr, welches zum Füllen der Röhre benutzt wird.

Die beiden Tuben des unteren Glasgefäßes *A* gehen einerseits zu einer Luftpumpe *g*, andererseits zu einem kleinen Quecksilbermanometer *a*.

Fig. 160.



Zur Ausführung des Versuches wird das kreisrunde Probestück *c*, von 10 mm Dicke, das nach unten etwas konisch sich verjüngt, in den Träger eingesetzt, durch einen Gummiring bis auf 20 qcm Fläche abgedichtet und der Aufsatz mit der Meßröhre aufmontiert. Dann wird die Meßröhre mit destilliertem Wasser gefüllt, auf den Nullpunkt eingestellt und der Quetschhahn des Trichterrohres geschlossen.

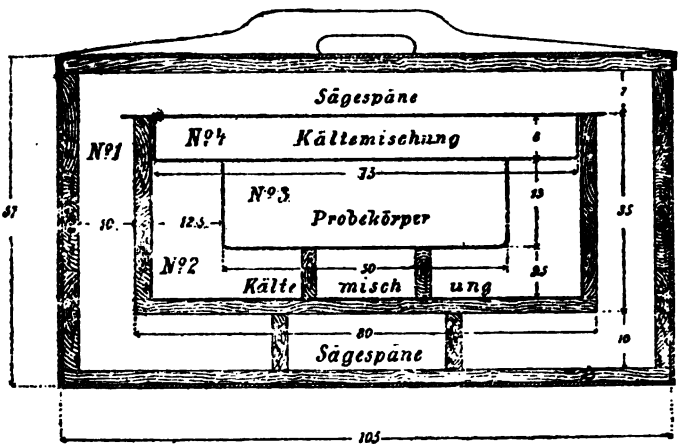
Fig. 161.

Nun pumpt man das untere Glasgefäß aus und schafft dadurch in demselben ein Vakuum. Unter dem Druck der Atmosphäre auf das Wasser wird dieses durch den Probekörper hindurchgepreßt und man

kann in beliebigen Zeiteinheiten das jeweilig durchgedrungene Wasser an der Meßröhre genau ablesen und auf 1 ccm Fläche berechnen.

Unabhängig von einer Druckleitung arbeitet auch der Amsler-Laffonsche Apparat (Fig. 161). Dieser ist ein Akkumulator, welcher mit komprimierter Luft geladen ist und der Wasser von unten her durch den Versuchskörper drückt. Über dem Versuchskörper, der oben auf dem Akkumulator eingespannt ist, sammelt sich das durchgedrungene Wasser in einem Glasrohr mit Einteilung in Kubikzentimeter. Der im Akkumulator herrschende Druck wird an einem Manometer abgelesen. Die Füllung des Akkumulators mit Luft und Wasser geschieht mitttels einer

Fig. 162.



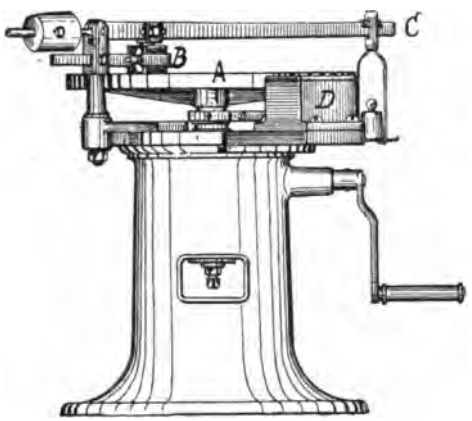
Handpumpe. Die Druckflüssigkeit wirkt gleichbleibend und vollkommen gleichmäßig auf den Versuchskörper. Die Luftfüllung des Akkumulators hat man nur dann zu ergänzen, wenn man zu einem höheren Druck übergehen will. Im Akkumulator selbst geht keine Luft verloren. Das Wasser kann nur durch den Versuchskörper entweichen. Die Wasser durchlassende Öffnung der Form bezw. des Probekörpers ist ein Kreis von 5 cm Durchmesser. Die Dicke der Kuchen beträgt 2, 3 oder 4 cm. —

c) Frostbeständigkeit. Zur Ausführung von Frostbeständigkeitsversuchen bedient man sich eines Gefrierschrankes nach Lindeschem System, in welchem Temperaturen bis —30° C. erzeugt werden können. Steht ein solcher nicht zur Verfügung, so kann man sich ebenso gut des Belelubskyschen Frostkastens bedienen (Fig. 162), dessen Einrichtung aus der Abbildung ohne weiteres ersichtlich ist[1]), und der leicht von jedem Tischler angefertigt werden kann.

[1]) Vergl. Tonindustrie-Ztg., 1892, No. 52.

Die Probekörper, Würfel von 7 cm Kantenlänge, werden nach vollständiger Sättigung mit Wasser (unter einer Luftpumpe) und nach 12 stündigem Lagern unter Wasser während 4 Stunden in den Kühlschrank gebracht, und zwar am besten nicht frei, sondern in enganschließende Zinkkästchen eingekapselt. Hierauf werden sie noch einmal in Wasser getaucht, um das oberflächlich verdunstete Wasser wieder zu ersetzen und nun zum zweiten Mal 4 Stunden lang bis auf ca. — 20° C. abgekühlt. Darnach wird der Probekörper in Wasser von Zimmertemperatur über Nacht aufgetaut und am nächsten Tage wiederum je 2mal 4 Stunden lang in den Gefrierschrank gebracht. — Dieses abwechselnde Gefrieren

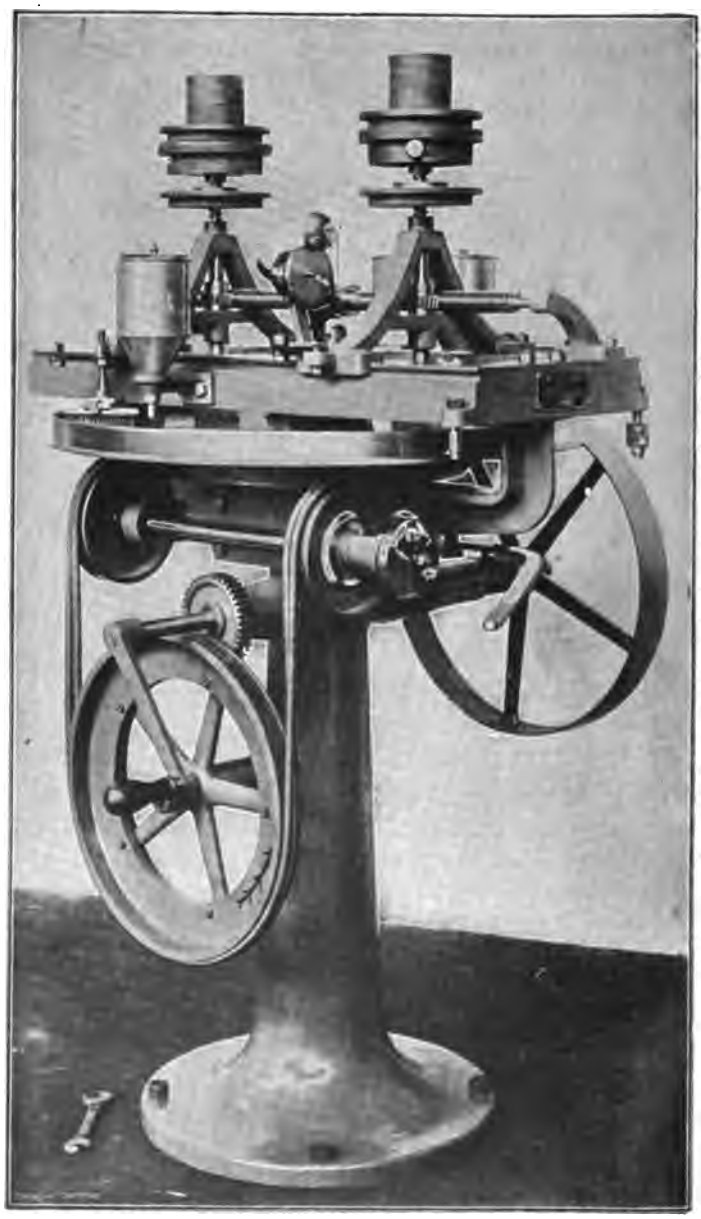
Fig. 163.



und Wiederauftauen erfolgt 20mal. Dann wird schließlich an den so behandelten Probekörpern die Normaldruckprobe vorgenommen und deren Resultat mit demjenigen von nicht gefroren gewesenen Probekörpern desselben Materials verglichen. —

d) Abnutzbarkeit. Zur Prüfung auf Abnutzbarkeit hat Prof. Bauschinger die bekannte rotierende Schleifscheibe *A* konstruiert von ca. 3 cm Dicke und 122 cm Durchmesser, welche genau eben abgerichtet ist und unwandelbar auf einer vertikalen Welle aufsitzt (Fig. 163). Die obere Führung dieser Welle trägt zwei Arme, etwa 3 mm über der Scheibe, welche radial verschiebbar sind und zur Aufnahme der Probekörper *B* dienen. Auf letztere kann man mittels zweier Hebelvorrichtungen *C* einen Druck bis zu 30 kg ausüben, während die Körper bei konstantem Schleifbahnradius von 50 cm mittels Naxosschmirgel abgeschliffen werden. Die Tourenzahl (200) wird automatisch kontrolliert. Vor und nach dem Versuch wird das Gewicht der Versuchskörper bis auf 0,1 g genau ermittelt:

Fig. 164.



die Differenz ergibt den Grad der Abnutzung. Dieselbe ist anfangs ziemlich erheblich, geht aber im Laufe der Zeit beträchtlich zurück.

Auch die Schleifbahnmaschine von Amsler-Laffon zeigt eine horizontale Schleifscheibe aus Gußeisen, deren Achse im Innern des Ständers drehbar gelagert ist. Die Schleifscheibe wird von einer vertikalen Scheibe durch zwei in sich geschlossene Schraubenfedern angetrieben, deren Elastizität zur Messung der Schleifarbeit dient. Diese wird auf dem Zähler abgelesen, der rechts unterhalb der Schleifscheibe sichtbar ist.

Über der Schleifscheibe liegt ein fester Rahmen. Er trägt zwei Steinhalter, so daß man gleichzeitig zwei Steine bezw. zweierlei Materialien prüfen kann, einen Zähler mit Glockensignal, das nach je 100 Umdrehungen der Schleifscheibe ertönt, zwei Sandbüchsen mit regulierbarer Ausflußöffnung, ein Wassergefäß und zwei Systeme von Bürsten, die den frischen Schleifsand den Probesteinen zuführen und den verbrauchten Sand in die Rinne außerhalb der Schleiffläche befördern. Man kann die Bürsten auch so stellen, daß das Schleifmittel nicht weggeführt, sondern immer wieder von neuem unter die Steine gebracht wird. Die Steinhalter lassen sich seitlich verstellen; man kann den Schleifbahnradius von 15—35 cm ändern. Der zu prüfende Stein wird in einem Teller von vier Klemmbacken festgehalten. Der Teller ist am unteren Ende einer senkrechten Achse so befestigt, daß man Teller samt Stein jederzeit zur bequemen Beobachtung und Messung des Steines leicht wegnehmen kann. Der Steinhalter ist sowohl drehbar als auch vertikal beweglich. Er wird von der Achse der Schleifscheibe aus durch ein Schneckengetriebe in langsame Umdrehung versetzt, und zwar so, daß eine Umdrehung des Steines 50 Umdrehungen der Schleifscheibe entspricht. Diese Drehbewegung des Steines ist für die Gleichmäßigkeit des Abschleifens von Wichtigkeit, da sie das Einreißen von Furchen in die Schleiffläche des Steines verhütet. Oben auf den Steinhalter werden Gußeisengewichte zur direkten Belastung des Steines gesteckt. Die Belastung darf bis zu 30 kg erfolgen. Sind keine Gewichte aufgesteckt, so beträgt das Gewicht des Steinhalters 10 kg. In der Abbildung ist unterhalb der Gewichte eine Scheibe sichtbar, die auf einem Gewinde läuft und zum Abheben des Steines von der Schleiffläche dient. Zur Kontrolle der Angaben des Arbeitsmessers dient ein Bremsgurt, den man auf den Rand der Schleifscheibe legt, am einen Ende an eine Federwage hängt und am anderen Ende mit einem Gewicht belastet. Die Schleiffläche hat einen Durchmesser von 80 cm. Die Zahl der Umdrehungen der Schleifscheibe beträgt 30 in der Minute. Antrieb von Hand oder maschinell (Kraftbedarf ca. $^1/_2$ Pferdestärke). —

Verfälschungen des Portlandzementes.

Bei der Wichtigkeit des Portlandzementes als Mörtelmaterial lag es nahe, etwaige Verfälschungen desselben mit Sicherheit herausfinden zu können. Es haben deshalb R. und W. Fresenius im Auftrage des Vereins Deutscher Portlandzementfabrikanten nach den entsprechenden Grenzwerten gesucht, zwischen welchen sich ein normaler Portlandzement bei verschiedenen Prüfungen bewegen soll. Sie sind dabei zur Aufstellung der folgenden Thesen gelangt: Normaler Portlandzement soll haben:

a) ein spezifisches Gewicht von mindestens 3,125, jedenfalls nicht unter 3,1;

b) einen Glühverlust zwischen 0,34 und 2,59 Proz., jedenfalls nicht erheblich höher;

c) eine Alkalinität der Wasserlösung von 0,5 g Zement entsprechend 4—6,25 ccm $^1/_{10}$ Normalsäure;

d) einen Verbrauch von Normalsäure bei der direkten Behandlung von 1 g Zementpulver zwischen 18,80—21,67 ccm, jedenfalls nicht wesentlich weniger;

e) eine Reduktionswirkung gegen Chamäleonlösung, so daß 1 g Zement 0,79—2,80 mg übermangansaurem Kali entspricht, jedenfalls nicht erheblich mehr;

f) eine Kohlensäureaufnahme durch 3 g Zement bis zu 1,8 mg.

Im wesentlichen wurde der Zusatz von granulierter Hochofenschlacke angegriffen, durch welche Portlandzement in der Tat unter gewissen Umständen verbessert werden kann, sofern man ihn von vornherein auf einen solchen Zusatz von Schlacke aufbereitet. Andernfalls ist überhaupt ein Schlackenzusatz oftmals sehr fraglich!

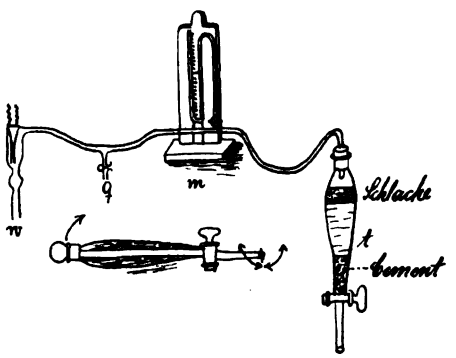
Indessen haben sich verschiedene Punkte der Freseniusschen Thesen als durchaus nicht zutreffend herausgestellt. Besonders auch ist der Chamäleonverbrauch für verschiedene Zemente, speziell für im Rotierer gebrannte, durchaus nicht zutreffend[1]). Die Freseniusschen Grenzwerte sind denn auch selbst vom Verein Deutscher Portlandzement-Fabrikanten nicht offiziell akzeptiert worden.

Die sicherste Methode zur Erkennung bezw. Abscheidung der dem Portlandzemente beigemischten Fremdkörper ist z. Z. noch immer die Hauenschildsche Schwebeanalyse, deren Ausführung nach W. Loebell wie nachstehend erfolgt: Der zu untersuchende Zement wird, wenn ein Zusatz von Hochofenschlacke vermutet wird, nach der Freseniusschen Vorschrift auf Kaliumpermanganat-Verbrauch geprüft. Ist dieser

[1]) Vgl. hierzu die diesbez. Versuche von Michaëlis, Tonind.-Ztg. 1900, S. 860.

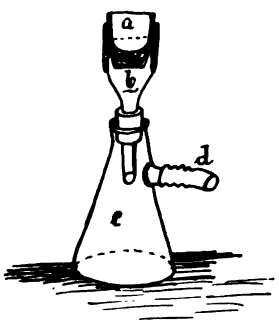
geringer als 3 mg für 1 g Zement, so ist ein Gehalt an Hochofenschlacke nicht zu befürchten. Beträgt aber der Kaliumpermanganat-Verbrauch mehr als 3 mg für 1 g Zement, so kann vorliegen: 1. Drehrohrofenzement, 2. mit Hochofenschlacke vermischter Zement, 3. Zement, welchem vor dem Brennen Schlacke zugesetzt wurde. In diesem Falle empfiehlt es sich, die Schwebeanalyse auszuführen. Der verdächtige Zement wird zunächst durch ein Sieb von 2500 Maschen auf 1 qcm gesiebt. 10 g des Durchgegangenen werden in einer mit Benzol gefüllten flachen Krystallisationsschale geschlämmt und gewaschen, um den feinsten Staub zu entfernen. Der gewaschene Zement wird bei 110° C. getrocknet. Die Scheideflüssigkeit wird bereitet, indem etwa 50 ccm Methylenjodid (über Chlorcalcium getrocknet, durch geglühten und im Exsikkator erkalteten Portlandzement filtriert) in einem Zylinder, welcher in Wasser von 15° C. eingestellt wurde, mit rektifiziertem Terpentinöl (über Chlorcalcium getrocknet und filtriert) tropfenweise verdünnt und gut gemischt werden, bis das Aräometer auf 3,010 einsteht. Die Scheideflüssigkeit wird in einem gelben Fläschchen vor Licht geschützt aufbewahrt. Sie ist jedoch gegen Licht bedeutend weniger empfindlich als Methylenjodid-Benzol-Mischung und hat außerdem noch andere gute Eigenschaften, welche hier aufzuzählen zu weit führen würde. Ein Scheidetrichter nach Haradas, welcher etwa 70 ccm faßt, wird, nachdem er gut getrocknet und sein Hahn sorgfältig mit Vaseline eingefettet wurde, mit 40—50 ccm Scheideflüssigkeit gefüllt, worauf 5 g des bei 110° C. getrockneten Zementes mittels kurzstieligen Trichters eingeschüttet werden. Das Ganze wird nun tüchtig durchgeschüttelt und dann etwa 5 Minuten lang (nicht länger, da sonst Terpentinöl verdunsten und sich die Flüssigkeit in Bezug auf das spez. Gewicht ändern könnte) mittels Wasserstrahlluftpumpe bis etwa 17 mm Quecksilbersäule evakuiert, wobei von Zeit zu Zeit der Quetschhahn *q* (siehe Fig. 165) vorsichtig zu öffnen ist, um ein Überschäumen der Scheideflüssigkeit zu verhüten. Der Trichter wird sorgfältig verstöpselt lang hingelegt, wagerecht wippend hin- und herbewegt und vor Licht geschützt ruhig liegen gelassen, bis nach einiger Zeit die etwa vorhandenen spez. leichten Stoffe an die Oberfläche der Flüssigkeit gestiegen, die spez. schweren Stoffe niedergefallen sind. Nun wird der

Fig. 165.



Scheidetrichter am Halse gefaßt und ganz langsam hochgehoben, bis er senkrecht steht. Dabei gleiten die leichten und schweren Teilchen aneinander vorbei, und die von den spez. schweren zurückgehaltenen leichten Teilchen haben Zeit, sich loszulösen und hochzusteigen, so daß eine einmalige Behandlung der ursprünglichen Zement-Schlackenmischung mit Scheideflüssigkeit annähernd quantitative Trennung der Stoffe herbeiführt. Der Teil, welcher sich unten absetzte (Zement), wird vorsichtig in einen Goochschen Porzellantiegel abgelassen. Dieser wird folgenderweise vorbereitet: Auf den Siebboden des Tiegels kommt eine Lage von chemisch reinem langfaserigen Asbest, dann kurzfaseriger Asbest, darauf ein Siebplättchen von Porzellan, darüber wieder feinfaseriger Asbest. Der Tiegel *a* wird nun vermittelst eines ganz dünnen, weiten Gummirohres auf einen Vorstoß *b* befestigt, dessen enger Hals in den Hals eines Filtrierkolbens *c* eingesetzt wird, so daß man von dem Seitenstutzen *d* aus die Luftleere einer Wasserstrahlluftpumpe wirken lassen kann. Man saugt zunächst destilliertes Wasser durch, um lose Fäserchen wegzuspülen, nimmt dann den Tiegel ab, trocknet ihn unter denselben Umständen, wie später beim Gebrauch, und wägt. Hierauf wird er als Filtriertrichter benutzt, so daß der betreffende Rückstand sich auf der Asbestunterlage ansammelt, hier also in der Scheideflüssigkeit niedergesunkener Portlandzement. Ehe man diesen Filtriertrichter zuerst mit absolutem Alkohol, dann mit Benzol, schließlich mit trockenem Äther abwechselnd mit und ohne Saugen auswäscht, entfernt man die abfiltrierte Scheideflüssigkeit aus dem Filtrierkolben (vgl. auch S. 31).

Fig. 166.



Der sorgfältigst ausgewaschene Rückstand wird im Filtriertiegel bei 110° getrocknet, gewogen und analysiert. Die auf der Scheideflüssigkeit schwimmende Schlacke wird in der gleichen Weise aufgefangen und behandelt. Es ist nicht ratsam, mehr als 5 g auf einmal mit Scheideflüssigkeit zu behandeln, welche vor jeder Trennung wieder bei 15° C. auf 3,010 spez. Gew. eingestellt werden muß, da während des Filtrierens wenig Terpentinöl verdunstet. Aus den gesammelten Waschflüssigkeiten wird das Methylenjodid nach dem Abdestillieren jener dadurch zurückerhalten, daß man es bei — 5° C. ausfrieren läßt. Es scheidet sich als weiße blättrige Masse ab, von welcher die abgeschiedene braun gefärbte Flüssigkeit abgegossen wird. Die abdestillierten Waschflüssigkeiten färben sich am Licht infolge geringen Jodgehaltes rosa. Man destilliert sie deshalb über etwas Quecksilber, mit welchem man vorher schon die Flüssig-

keit anhaltend geschüttelt hat. Quecksilberjodid ist in den Waschflüssigkeiten löslich.

Es ist von Wichtigkeit, vorstehenden Gang genau einzuhalten, um gute Ergebnisse zu erzielen. Gründe für diese und jene vielleicht etwas umständlich scheinende Handhabungen hier anzugeben, würde zu weit führen.

Es findet Trennung statt in spezifisch

I. Leichtere Teile, welche auf der Scheideflüssigkeit schwimmen. Diese können sein: a) Kohle (spez. Gew. im Mittel 1,39), b) Gips (spez. Gew. 2,33), c) Kohlenschlacke (spez. Gew. i. M. 2,732), d) Hochofenschlacke (spez. Gew. i. M. 2,94). Diese Stoffe können mit entsprechend eingestellten Methylenjodid-Terpentinölmischungen voneinander getrennt werden.

II. Schwerere Teile, welche in der Scheideflüssigkeit untersinken. Diese können sein: e) Zement (spez. Gew. i. M. 3,035), f) Eisenteilchen (spez. Gew. größer als 3,01), g) Metallkarbide aus der Schlacke (spez. Gew. größer als 3,01). Auch diese Stoffe können mit entsprechend eingestellter Scheideflüssigkeit getrennt werden.

Die chemische Analyse der getrennten Bestandteile gibt weitere sichere Anhaltspunkte; denn: 1. Hochofenschlacken verschiedenster Herkunft enthalten nach Tetmajer SiO_2 27,31—39,95 Proz., CaO 25,24 bis 50,67 Proz. 2. Portlandzemente verschiedenster Herkunft enthalten: SiO_2 19—26 Proz., CaO 57—66 Proz.

IV. Gips.

Die analytische Prüfung des Rohmaterials hat wesentlich die Reinheit des Gipses festzustellen. Sie ergibt sich leicht aus den genaueren Ausführungen bei den Analysen der vorstehenden Mörtelmaterialien.

Gips ist schwefelsaurer Kalk mit 2 Molekülen Konstitutionswasser, $CaSO_4 . 2H_2O$, und hat als solcher die folgende chemische Zusammensetzung: CaO 32,56 Proz., SO_3 46,51 Proz., H_2O 20,93 Proz.

Gips ist ferner im Gegensatz zum Luftkalk der ausgesprochene Rapidbinder und findet deshalb überall da Anwendung, wo sehr schnelles Abbinden resp. Erhärten des Mörtels verlangt wird. Richtig gebrannter Gips soll in 3—4 Minuten abgebunden sein. Da nun die letzten Spuren Wasser erst bei 270—300° C. ausgetrieben werden, so soll ein richtig gebrannter Gips immer noch einen Wassergehalt von ca. 3 Proz. besitzen, entsprechend dem Halbhydrat, $CaSO_4 \, ^1/_2 H_2O$; sein spez. Gewicht ist alsdann 2,685, während völlig wasserfreier Gips resp. die wasserfreie Modifikation desselben, der Anhydrit, ein spez. Gewicht von 2,926 aufweist.

Der eventuelle Gehalt an Wasser (bis zu 3 Proz.) sowie das spez. Gewicht sind übrigens charakteristische Unterscheidungsmerkmale für die beiden Modifikationen des gebrannten (also gebrauchsfertigen) Gipses. Die schwächer gebrannte Modifikation ist der Putz- oder Stuckgips, der in sorgfältigerer Aufbereitung auch wohl Form- oder Modellgips heißt. Die stärker gebrannte (wasserfreie) Modifikation ist der neuerdings wieder sehr in Aufnahme gekommene Estrichgips[1]).

Ihre Prüfungsmethoden bezw. Unterscheidungsmerkmale sind die folgenden, auf die denn auch bei der Untersuchung entsprechend zu achten ist.

Farbe. Der Putzgips ist bläulich-weiß, der Estrichgips dagegen ausgesprochen rötlich-weiß.

Spezifisches Gewicht. Es beträgt für Putzgips ca. 2,7, für Estrichgips 2,9.

Litergewicht. Putzgips wiegt, lose eingelaufen, 650—850 g, fest eingerüttelt 1200—1400 g pro Liter. Estrichgips, mit seinem dichteren Gefüge und gröberen Mahlung, wiegt, lose eingelaufen, 1000—1100 g, fest eingerüttelt 1500—1600 g pro Liter.

Mahlung. Die feinste Mahlung weist der Form- oder Modellgips auf, danach kommt der Putz- oder Stuckgips und schließlich, am gröbsten gemahlen, der Estrichgips.

Abbinden und Anmachewasser. Putzgips verlangt, um einen flüssigen Brei zu bilden, etwa die gleiche bis anderthalbfache Menge. Im Gegensatz zu der entsprechenden Prüfung beim Zement wird hier der Gips in das Wasser eingegeben, dann rasch umgerührt und zu flüssigem Brei ausgegossen. Zeigt er hierbei Neigung zur Klumpenbildung, so deutet das auf mangelhaften Brand. — Estrichgips braucht viel weniger Wasser, etwa nur halb soviel wie der Putzgips. Man erhält dann, ähnlich wie beim Zement, eine teigartige Paste.

Putzgips ist rapidbindend. Man kann aber dieses schnelle Binden wesentlich verlangsamen, wenn man dem Anmachewasser, bezw. dem Gips Alkohol (10—20 Proz.) oder stickstoffhaltige Stoffe, etwa Leimwasser (mit Holzfeile), oder auch Borax zusetzt.

Estrichgips dagegen ist ein ausgesprochener Langsambinder, der seine Bindezeit von 10—50 Stunden hinzieht (12—18 im Mittel).

Temperaturerhöhung. Eine solche zeigt beim Abbinden, und zwar in ziemlich hohem Grade, nur der Putzgips, nicht aber der Estrichgips.

---

[1]) Literatur über die verschiedenen (5) Modifikationen des Gipses: van't Hoff (mit Schülern) Ch. Cbl. 1901, II, 142; 1902, I, 280; Zsch. f. Elektroch. **8**, 575; Zsch. f. physik. Ch. **45**, 257; Rohland, Berl. Ber. **33**, 2831; Chem.-Ztg. 1902, 804; Zsch. anorg. Ch. **35**, 201; **36**, 332. G. L.

Volumvermehrung beim Abbinden findet sich ebenfalls nur beim Putzgips und nicht beim Estrichgips, und zwar ergibt sich für ersteren eine Dehnung von ca. 1 Proz.

Treiben findet bei sorgfältiger Aufbereitung bei keiner der beiden Gipssorten statt.

Schwindung ist gleichfalls, gute Aufbereitung vorausgesetzt, für beide Gipsarten ausgeschlossen.

Härteprüfung. Über die Qualität des Gipses, besonders des Putzgipses, kann man sich rasch vergewissern, wenn man gleich nach erfolgtem Abbinden auf dem Probekuchen (Glasseite) mit einer Messerspitze eine gerade Linie einritzt. Guter Gips soll dann beim Brechen (ähnlich wie Glas) genau in der geritzten Linie brechen.

Festigkeiten. Putzgips weist nach 28 Tagen eine Zugfestigkeit von ca. 20 kg und eine Druckfestigkeit von ca. 90 kg auf, während der langsamer bindende, dichtere Estrichgips wesentlich höher in der Festigkeit kommt und nach Ermittelungen des Tonindustrie-Laboratoriums (Berlin) Druckfestigkeiten bis zu 250 kg/qcm erreicht[1]).

Literatur.

Tonindustrie-Zeitung, Berlin.
Baumaterialienkunde, Stuttgart.
Mitteilungen der Königl. Technischen Versuchanstalt zu Berlin-Charlottenburg.
Handbuch der Architektur, I. Teil, 1. Band, erste Hälfte, „Die Technik der wichtigeren Baustoffe".
Hauenschild, Katechismus der Mörtelmaterialien, II. Teil, „Die Mörtelsubstanzen".
Feichtinger, Technologie der Mörtelmaterialien.
Schoch, Die moderne Aufbereitung der Mörtelmaterialien (1904).
Tetmajer, Hydraulische Bindemittel, Heft 6 und 7, 1893/4.
Verein Deutscher Portlandzement-Fabrikanten, a) Der Portlandzement und seine Anwendung im Bauwesen. — b) Das kleine Zementbuch.
Tonindustrie-Zeitung, Das kleine Gipsbuch.
Candlot, Ciments et chaux hydrauliques.
Maclay, Der Portlandzement.

[1]) Vergl. über die sämtlichen Proben „Das kleine Gipsbuch" der Tonindustrie-Zeitung (Berlin).

Trink- und Brauchwasser.

Von

Prof. Dr. L. W. Winkler, Budapest[1]).

Chemisch reines Wasser kommt in der Natur nicht vor: jedes natürliche Wasser enthält kleinere oder größere Mengen von Salzen etc. gelöst. Im allgemeinen ist das Gletscherschmelzwasser, dann das Regenwasser das reinste; abgesehen von den im Regenwasser gelösten Gasen (N_2, O_2, CO_2) findet man darin fast immer Ammoniak (im Liter 1—5 mg), so auch Spuren von salpetriger Säure und Salpetersäure. Der Regen reißt ferner Staubteile mit sich und löst daraus geringe Mengen mineralischer Bestandteile, z. B. Natriumchlorid. Merkliche Mengen anorganischer Bestandteile, namentlich Schwefelsäure, findet man im Regenwasser, welches im Umkreise von Fabrikstädten gesammelt wurde. Das Regenwasser enthält auch immer Kleinwesen und deren Keime.

Das niedergefallene Regenwasser dringt den Bodenverhältnissen entsprechend mehr oder minder tief ein, um stellenweise als Quellwasser wieder zur Oberfläche zu gelangen. Auf diesem seinen Wege kommt das Wasser mit mineralischen Stoffen in innige Berührung und löst davon größere oder geringere Mengen. Die Erdrinde besteht zwar zum größten Teile aus in reinem Wasser fast unlöslichen Verbindungen, das in den Boden eindringende Wasser wird jedoch durch die Bodenluft mit Kohlensäure geschwängert, wodurch es auch solche Verbindungen zu lösen vermag, die sonst in Wasser unlöslich sind. Dementsprechend enthält jedes Quellwasser Calcium- und Magnesiumsalze, die dessen Härte bedingen. Calcium und Magnesium kommen im natürlichen Wasser für gewöhnlich hauptsächlich als Hydrokarbonate und nur in untergeordneten Mengen als Sulfate vor. Auf dem erwähnten Wege löst das Wasser auch geringe Mengen von Natrium- und Kaliumsalzen, ferner gelangen Sulfate, Chloride und Silikate hinein. Es finden sich auch

[1]) Mit Benutzung der in der früheren Auflage von Prof. Dr. Fr. Erismann, Zürich besorgten Bearbeitung und seiner eigenen Publikationen.

Spuren von näher nicht bekannten Kohlenstoffverbindungen im Quellwasser; die Menge der organischen Substanzen ist jedoch im Verhältnisse zu den mineralischen in reinem, natürlichem Wasser verschwindend klein. Das Brunnenwasser ist eine durch Grundwasser gespeiste, künstlich eröffnete Quelle, enthält daher dieselben Bestandteile wie das eigentliche Quellwasser. Manche Quellwässer sind gehaltreicher oder besitzen eine höhere Temperatur als die gewöhnlichen; dies sind die sogenannten Mineralwässer.

Das an die Erdoberfläche gelangte Quellwasser setzt seinen Lauf als Bach und Fluß fort. Unterdessen kommt das Wasser vielfach mit Luft in Berührung, wodurch die Hydrokarbonate größtenteils zersetzt werden; das Kohlendioxyd entweicht, die im Wasser fast unlöslichen Karbonate dagegen werden abgeschieden. Darum ist das Flußwasser weicher als das Quellwasser. Das Flußwasser führt auch kleine Trümmer von Mineralien (Ton, Glimmer, Quarz etc.), ferner Substanzen vegetabilischen und animalischen Ursprungs mit sich, welche durch den Regen hineingeschwemmt werden, endlich auch lebende Wesen. Der durch den Fluß mitgeführte Schlamm wird bei ruhiger Strömung abgesetzt, die organischen Bestandteile aber, besonders durch die oxydierende Wirkung der Luft, unter Mitwirkung von Kleinwesen, mineralisiert: Selbstreinigung der Flüsse.

In diesem Abschnitte sollen besonders die für die hygienische Beurteilung des Wassers maßgebenden Untersuchungsmethoden behandelt werden. Obwohl die meisten dieser Methoden sich mit jenen decken, welche man zur Prüfung des Wassers für technische Zwecke anwendet, so werden dennoch die einschlägigen, speziell geeigneten Verfahren im nächsten Kapitel nochmals hervorgehoben werden.

In natürliche Wässer können verschiedene Verunreinigungen gelangen. Die Kanäle der Ortschaften ergießen ihren Inhalt meist in Flüsse, aber auch das Wasser eines in der Nähe einer Senkgrube oder eines Stalles etc. befindlichen Brunnens kann bei ungenügender Bodenfiltration mehr oder weniger vom durchsickernden Harn und löslichen Fäkalstoffen verunreinigt werden. Abgesehen davon, daß ein solches Wasser als Trinkwasser ekelerregend ist, ist es auch oft direkt gesundheitsschädlich. Die Erfahrung hat nämlich gezeigt, daß ein solches Wasser von Kleinwesen wimmelt, unter denen auch Krankheitserreger vorkommen können. Häufig wird das Wasser auch durch verschiedene Industriebetriebe, besonders durch Fabrikabwässer, verunreinigt (siehe Abschnitt: Abwässer). Endlich ist nicht zu vergessen, daß das durch Metallröhren geleitete Wasser metallhaltig werden kann.

Zur Beurteilung der Güte eines Wassers für Trinkwasserzwecke kann nur ausnahmsweise die physikalische und chemische Unter-

suchung genügen: die mikroskopische und bakteriologische Untersuchung ist heute kaum mehr zu umgehen; außerdem ist auch die Lokalinspektion und geologische Untersuchung von besonderer Wichtigkeit, um auf die Reinheit oder auf die Verunreinigung des Wassers sicher schließen zu können (s. Beurteilung des Wassers S. 830).

Der Wert einer Wasseruntersuchung hängt in nicht geringem Grade von einer richtigen Probeentnahme ab, da durch Verwendung schlecht gereinigter Sammelgefäße, alter, schon zu anderen Zwecken verwendeter Korke, oder durch Hantieren mit unsauberen Händen u. s. w. dem Wasser ungemein leicht Verunreinigungen von außen zugeführt werden können. Als Sammelgefäße sind nur wohlgereinigte Glasflaschen aus durchsichtigem Material zu verwenden; am besten ist es, wenn sie mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehen sind. Aus Pumpbrunnen darf die Wasserprobe immer erst nach längerem Pumpen entnommen werden; aus den Leitungsröhren soll man im allgemeinen (wenn es sich nicht um den Nachweis von Blei handelt) auch erst eine Weile das Wasser ablaufen lassen. In offenen Wasserläufen geschieht das Füllen der Gefäße durch Eintauchen in das zu untersuchende Wasser, wobei man sowohl die Oberfläche, die häufig durch Staub u. dgl. verunreinigt wird, als auch den schlammigen oder sandigen Untergrund zu vermeiden hat. In jedem Falle müssen die Sammelgefäße zuerst mit dem zu untersuchenden Wasser gründlich gespült und dann erst definitiv aufgefüllt werden. Am besten ist es, wenn die Entnahme der Wasserprobe durch einen Sachverständigen geschieht. Zwei Liter genügen meist zur chemischen Untersuchung. Sollen die im Wasser gelösten Gase bestimmt werden, oder wünscht man auch eine bakteriologische Untersuchung vorzunehmen, so müssen beim Entnehmen der Wasserproben besondere Regeln eingehalten werden (s. S. 814, resp. 816). — Kann das Wasser nicht sogleich untersucht werden, so ist es an einem kühlen Orte (Keller, Eisschrank) aufzubewahren. Für den Transport der Wasserproben auf längere Entfernungen hat man eigens konstruierte Eiskästen[1]).

Untersuchung des Wassers.

Physikalische Untersuchung.

Bei Trink- und Brauchwasseruntersuchungen kommen nur Temperatur, Klarheit, Farbe, Geruch und Geschmack des Wassers in

[1]) Genaueres über Entnahme von Wasserproben s. in Tiemann-Gärtners Handbuch der Untersuchung und Beurteilung der Wässer. 4. Aufl. Her. von Walter und Gärtner, S. 40.

Betracht. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, sowie auch die bei Mineralwasseruntersuchungen neuerdings übliche Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, des Gefrierpunktes und des daraus berechneten osmotischen Druckes werden in der Regel nicht ausgeführt.

Temperaturbestimmung.

Diese wird mit einem geprüften, in $^1/_{10}$ Grade geteilten Quecksilberthermometer vorgenommen; gleichzeitig wird auch die Lufttemperatur notiert.

Kann man nicht direkt zum Wasser gelangen oder den Thermometerstand nicht ablesen, so wird ein größeres Gefäß mit dem Wasser gefüllt und dessen Temperatur unverzüglich bestimmt. Je nachdem die Temperatur des Wassers oder die der Luft eine niedrigere ist, kann auch vorteilhaft ein Minimum- oder Maximum-Thermometer in Anwendung kommen.

Klarheit, Farbe, Geruch und Geschmack.

Klarheit und Farbe des Wassers werden so bestimmt, daß man das Wasser in 20—30 cm hohe und ca. 4 cm breite Zylinder von farblosem Glase einfüllt und diese auf weißes Papier stellt. Zum Vergleiche hält man sich absolut farbloses und klares Wasser bereit. Man beobachtet den Farbenton und eventuelle Trübung der Flüssigkeit, indem man von oben in die Zylinder hineinsieht. Huminsubstanzen geben dem Wasser eine gelbliche oder gelblich-bräunliche Färbung, die auch bei längerem Stehen nicht verschwindet, während die von suspendierten Beimengungen herrührenden Trübungen sich vollständig oder wenigstens teilweise durch Absetzen verlieren. Lehm verleiht dem Wasser eine gelbliche oder grünliche Farbe, an der Luft ausgefallenes Ferrihydroxyd eine rötlich-braune, Calciumkarbonat eine weiße, Schwefelmetalle (Schwefeleisen, Schwefelblei) eine schwarze. — Genaueres über Menge und Charakter der das Wasser trübenden Substanzen kann man auf mikroskopischem Wege, ferner durch Filtration und weitere Untersuchung des Rückstandes (Trocknen, Wägen, Veraschen) erfahren. Äußerst fein suspendierte Stoffe passieren freilich auch manchmal gute Filter. Überhaupt hat für gewöhnlich der chemischen Untersuchung des Wassers eine gründliche Filtration vorauszugehen, sobald dasselbe nicht ganz klar ist.

Um zu ermitteln, ob das Wasser riechende Substanzen enthält, erwärmt man es in einem großen, halbgefüllten Kolben auf 40—50° C. Besonders deutlich tritt ein allfälliger Geruch beim Umschwenken des Kolbens hervor.

Zur Geschmacksprüfung bringt man das Wasser auf eine Temperatur von 15—20° C. Verunreinigungen durch Eisensalze, Leuchtgas, Moder- und Fäulnisprodukte, eventuell auch größere Kochsalzmengen werden leicht geschmeckt.

Chemische Untersuchung.

Die chemische Untersuchung des Wassers kann eine mehr oder weniger ausgedehnte sein. Oft reicht man, wenigstens für hygienische Zwecke, mit einer Bestimmung des Abdampfrückstandes, des Härtegrades, des Reduktionsvermögens, des Chlors und des Proteïd-Ammoniaks nebst qualitativer Prüfung auf Ammoniak, Schwefel- und salpetrige Säure aus. Nicht selten wird jedoch eine erschöpfende Analyse benötigt, und zuweilen kommt es wesentlich auf die Bestimmung einzelner Bestandteile (Magnesia, Eisen, Blei u. s. w.) an.

Bei Wasseranalysen ist es auch noch heutzutage üblich, das Ergebnis der Analyse in den der dualistischen Formel entsprechenden Komponenten der Salze auszudrücken; es wird also im Analysenbefund angegeben, wieviel das Wasser an Kalk (CaO), an Magnesia (MgO), resp. an Schwefelsäure (SO_3), Salpetersäure (N_2O_5) etc. enthält. Schon im Jahre 1864 schlug C. v. Than aus praktischen Gründen vor[1]), das Ergebnis der Mineralwasseranalysen so auszudrücken, daß wir angeben, wieviel es an Calcium (Ca), an Magnesium (Mg), resp. an Schwefelsäurerest (SO_4), Salpetersäurerest (NO_3) etc. enthält. Die neueren Untersuchungen über die Konstitution der Salzlösungen führten zu dem Ergebnisse, daß die Salze in verdünnten wäßrigen Lösungen großenteils in ihre Ionen dissoziiert vorhanden sind. Da die natürlichen Wässer ja eigentlich nur sehr verdünnte Salzlösungen sind, so enthalten sie dieser Theorie entsprechend die gelösten Salze fast ausschließlich in Form von Ionen; ein natürliches Wasser enthält also Calcium-Ion ($Ca^{\cdot\cdot}$), Magnesium-Ion ($Mg^{\cdot\cdot}$), resp. Sulfat-Ion (SO_4''), Nitrat-Ion (NO_3') etc., so daß die von v. Than schon früher vorgeschlagene Ausdrucksweise mit der Dissoziationstheorie im vollen Einklang steht. Es wäre demnach sehr wünschenswert, daß auch bei Trinkwasseranalysen das Ergebnis den v. Thanschen Prinzipien entsprechend ausgedrückt werden würde, da wir in dieser Weise auch den modernen ionistischen Anschauungen gerecht werden[2]). Vorläufig

[1]) C. v. Than, Über die Zusammenstellung der Mineralwasseranalysen; Sitzungsberichte d. Wiener k. Akademie 1865, Bd. LI. — Die chemische Konstitution der Mineralwässer und die Vergleichung derselben; Tschermaks mineralog. und petrograph. Mitteilungen, Bd. XI, S. 487.

[2]) Dies stimmt auch durchaus mit der von W. Fresenius in neuester Zeit aufgestellten Forderung (V. Intern. Kongr. f. angew. Ch.).

aber soll im großen Ganzen hier noch die ältere Anschauung beibehalten werden, da sich die neueren Ergebnisse der physikalisch-chemischen Forschungen bei chemisch-technischen und hygienischen Untersuchungen noch nicht allgemein eingebürgert haben.

Abdampfrückstand.

Der Abdampfrückstand enthält alle im Wasser gelösten anorganischen und organischen Substanzen (mit Ausnahme derjenigen Verbindungen, welche sich schon bei relativ niedriger Temperatur verflüchtigen). Zur Bestimmung desselben werden 250—1000 ccm Wasser in einer tarierten Platin- oder Glasschale auf dem Wasserbade vorsichtig verdampft. Um das Hineinfallen von Staubteilchen aus der Luft in das abzudampfende Wasser zu verhüten, befestigt man in geeigneter Entfernung über der Schale einen V. Meyerschen Glastrichter (S. 27, Fig. 10). Nachdem alles Wasser zur Trockne gebracht ist, entfernt man die Schale vom Wasserbade, reinigt ihre Außenseite mit einem weichen, sauberen Tuche und bringt sie in einen Lufttrockenschrank, welcher auf einer Temperatur von 100° C. konstant erhalten werden kann. Nach dreistündigem Trocknen wird die Schale in einen Exsikkator gebracht und nach völligem Erkalten gewogen. Da das erste Wägen immer etwas längere Zeit in Anspruch nimmt und die im Abdampfrückstand enthaltenen Salze häufig Neigung haben, Wasser aus der Luft anzuziehen, so findet man hierbei das Gewicht nicht selten etwas zu hoch. Man trocknet deshalb nochmals und wägt wieder, fährt überhaupt mit dem Trocknen und Wägen so lange fort, bis Gewichtskonstanz eintritt. Der Abdampfrückstand gibt die Trockensubstanz in der zur Untersuchung genommenen Wassermenge, und man hat sie nur mit der entsprechenden Zahl zu multiplizieren, um das Gewicht des Abdampfrückstandes in 1 Liter Wasser zu erfahren.

Es ist im Interesse der Vergleichung verschiedener Analysen wichtig, daß im allgemeinen immer bei einer und derselben Temperatur getrocknet werde, da man, wie die Beobachtungen von Sell (Mitteilungen des K. Gesundheitsamtes, I, 1881) gezeigt haben, etwas andere Werte erhält, je nachdem man das Trocknen des Abdampfrückstandes bei 100°, 140° oder 180° vornimmt. Der bei 100° getrocknete Rückstand enthält nämlich zuweilen noch erhebliche Mengen von Krystallwasser oder hygroskopischem Wasser, da verschiedene anorganische Salze (Gips, Bittersalz, namentlich aber Calcium- und Magnesiumchlorid) ihr Krystallwasser erst bei höheren Temperaturen vollständig abgeben, und amorph abgeschiedene, mineralische und organische Verbindungen bei 100° zuweilen noch hygroskopisches Wasser zurückhalten. Bei Gegenwart größerer Mengen der erwähnten Salze erhält man also ein genaueres

Resultat, wenn man beim Trocknen die Temperatur auf 140° oder noch besser auf 180° steigert. Allerdings erleiden manche in dem Abdampfrückstand vorhandene Stoffe bei diesen Temperaturen bereits eine teilweise Zersetzung.

Um sich über die Menge der im Wasser enthaltenen organischen Substanzen zu orientieren, wird die Platinschale, in welcher sich der Abdampfrückstand befindet, mit freier Flamme stärker erhitzt. Ist das Wasser arm an organischen Substanzen, so färbt sich der Rückstand kaum gelblich; im entgegengesetzten Falle bräunt oder schwärzt sich derselbe. Sind die organischen Substanzen mehr pflanzlichen Ursprungs, so wird bei deren durch Hitze verursachten Zersetzung nur ein schwacher, wenig charakteristischer Geruch wahrnehmbar sein, sind aber stickstoffhaltige organische Substanzen in größerer Menge vorhanden, so riecht der Rauch versengtem Horne ähnlich.

Alkalinität.

Frisch geschöpftes Quell- oder Brunnenwasser ist fast immer von sehr schwach saurer Reaktion, welche durch freie Kohlensäure bedingt wird. Dementsprechend bleibt eine solche Wasserprobe, mit einigen Tropfen alkoholischer Phenolphtaleinlösung und einem Tropfen Kalkwasser versetzt, farblos. Verwenden wir aber Methylorange als Indikator. so ist die Reaktion der natürlichen Wässer scheinbar alkalisch, denn es wird das Hinzufügen einer gewissen Menge Salzsäure nötig sein, bis das Wasser eine eben bemerkbare saure Reaktion annimmt; ist dieser Punkt erreicht, so ist gerade die Gesamtmenge der Hydrokarbonate in Chloride umgewandelt worden. Verwendet man einen für freie Kohlensäure empfindlichen Indikator (Phenolphtalein, Alizarin, Lackmus etc.), so muß man, um diesen Punkt zu erreichen, beim Zutröpfeln der Salzsäure, die sich entwickelnde Kohlensäure durch kräftiges Kochen fortwährend austreiben. Die Alkalinität der natürlichen Wässer ist in diesem Sinne zu verstehen.

Zur Bestimmung der Alkalinität nach Wartha[1]) werden „100 ccm Wasser mit Alizarin als Indikator versetzt, kochend mit $^1/_{10}$ normaler Salzsäure titriert, bis die zwiebelrote Farbe auf gelb umschlägt und auch nach anhaltendem Kochen nicht mehr wiederkehrt". Wartha bezeichnet die Alkalinität in Graden, welche die Zahl der auf 100 ccm des Wassers verbrauchten ccm $^1/_{10}$ normalen Säure bezeichnen[2]).

[1]) J. Pfeifer, Kritische Studien über Untersuchung und Reinigung des Kesselspeisewassers. Zsch. angew. Chem. 1902, S. 198.

[2]) Diese Grade entsprechen demnach je 5 mg $CaCO_3$ in 100 ccm Wasser und sind also = 5 französischen Härtegraden. Es scheint mir unzweckmäßig,

Noch leichter läßt sich die Alkalinität bestimmen, wenn man als Indikator Methylorange benutzt, weil so das Kochen wegfällt (Lunge)[1]). Man versetzt 100 ccm des Wassers mit 2—3 Tropfen wäßriger Methylorangelösung (1 : 1000) und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure bis zur rötlichen Farbe.

Da die Bestimmung der Alkalinität leicht auch an Ort und Stelle ausgeführt werden kann, so eignet sie sich besonders bei fortlaufenden Untersuchungen, um zu kontrollieren, ob sich die Zusammensetzung des Wassers nicht geändert hat. Ferner kann man aus der Alkalinität eines Wassers, dessen temporäre Härte (S. 779) und auch die Menge der festgebundenen und halbgebundenen Kohlensäure (S. 798) in einfachster Weise berechnen.

Härte.

Man bezeichnet in Deutschland die Gewichtsteile von Calciumoxyd in 100000 Gewichtsteilen Wasser als Härtegrade, wobei für vorhandene Magnesiumverbindungen die äquivalente Menge Kalk in Rechnung kommt. Zeigt also ein Wasser 10 Härtegrade, so schließen wir daraus, daß es in 100000 Gewichtsteilen 10 Gewichtsteile Kalk (oder auch teilweise äquivalente Mengen von Magnesia) an Kohlensäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure gebunden enthalte.

In Frankreich versteht man unter Härtegraden Gewichtsteile von Calciumkarbonat in 100000 Teilen Wasser, in England Gewichtsteile von Calciumkarbonat in 70000 Teilen Wasser (1 grain in 1 gallon, d. h. 0,0648 g in 4,543 Liter). Es ist sonach 1 deutscher Härtegrad = 1,79 französischen = 1,25 englischen Härtegraden. Um französische

---

die ohnehin bestehende Verwirrung, die durch die Bezeichnung nach deutschen, französischen und englischen Härtegraden besteht, durch die Einführung der Warthaschen Grade noch zu vergrößern, die übrigens in der Literatur bisher kaum angewendet worden sind. Am besten versteht man unter „Alkalinität" dasselbe wie „vorübergehende Härte" (s. u.) und bezeichnet sie mit den sonst üblichen Härtegraden. Ich habe dies schon 1885 vorgeschlagen. (Die Wasserversorgung von Zürich, Zürich 1885, S. 104.)

Die Warthasche Methode muß übrigens, um genaue Resultate zu geben, in Silber oder Platingefäßen ausgeführt werden. Das erforderliche lange Kochen würde bei Anwendung von Glasgefäßen total falsche Ergebnisse liefern, und selbst bei Porzellanschalen ist man in diesem Falle nicht ganz sicher. G. L.

[1]) Dies habe ich schon 1885 a. a. O. vorgeschlagen und angewendet; die Methode ist nicht nur viel einfacher und schneller auszuführen, als die Titration mit Alizarin, weil das Kochen wegfällt, sondern sie gestattet auch die Anwendung von Glasgefäßen. Meines Wissens ist die Anwendung von Methylorange für diesen Zweck fast allgemein üblich. G. L.

Härtegrade in deutsche zu verwandeln, muß man dieselben mit 0,56 multiplizieren.

Beträgt die Härte eines Wassers weniger als 10 deutsche Grade, so ist es weich, ist die Härte 10—20°, so ist es mittelhart, übertrifft endlich die Härte 20 Grade, so ist es als hart zu bezeichnen.

Zur genauen Ermittelung der Härte bestimmt man gewichtsanalytisch, wieviel das Wasser an Kalk und Magnesia enthält (S. 411 ff.). Jedes Zentigramm in 1000 ccm Wasser gefundenes Calciumoxyd bedeutet einen deutschen Härtegrad; die in 1000 ccm gefundene Menge Magnesiumoxyd in Zentigrammen ist mit 1,4 zu multiplizieren. Die Summe der durch Kalk und Magnesia verursachten Härte gibt die Gesamthärte.

Die Härte eines Wassers läßt sich auch gut alkalimetrisch bestimmen. Von den vorgeschlagenen Methoden soll hier die von Wartha angegebene beschrieben werden[1]). Nach dieser Methode wird vorerst mit 100 ccm Wasser die Alkalinität unter Anwendung von Alizarin als Indikator bestimmt (S. 774). „Das neutralisierte Wasser wird nun mit einem Überschusse einer Lösung bestehend aus gleichen Teilen $^1/_{10}$ N.-Natriumhydroxyd- und $^1/_{10}$ N.-Natriumkarbonatlösung versetzt, einige Minuten gekocht, sodann abgekühlt, auf 200 ccm aufgefüllt, filtriert und in 100 ccm des Filtrates das überschüssige Alkali durch Titration mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure bestimmt, wobei man Methylorange als Indikator verwendet. Die verbrauchten ccm der $^1/_{10}$ N.-Lauge auf 200 ccm des Filtrates bezogen, multipliziert mit 2,8, ergeben die Gesamthärte in deutschen Härtegraden".

Einfacher ist es, bei der Bestimmung der Härte nach Wartha nur einen Indikator, nämlich Methylorange anzuwenden. Nachdem man mit Verwendung dieses Indikators bei gewöhnlicher Temperatur die Alkalinität bestimmt hat, erhitzt man die Flüssigkeit bis zum Aufkochen und versetzt sie erst dann mit $^1/_{10}$ N.-Natriumhydroxyd-Natriumkarbonatlösung im gehörigen Überschusse. Im übrigen verfährt man wie oben angegeben.

Bei vielen technischen und den meisten hygienischen Wasseruntersuchungen genügt eine annähernde Bestimmung der Härte, welche am einfachsten mit titrierter Seifenlösung vorgenommen werden kann. Unter diesen Methoden ist die von Clark angegebene (Jahresber. f. Chem. 1850, S. 608) die bekannteste.

Zur Härtebestimmung nach Clark bedient man sich einer titrierten Seifenlösung, von welcher genau 45 ccm 12 Härtegraden[2]) entsprechen,

---

[1]) J. Pfeifer, loc. cit.

[2]) Unter Härtegraden sind auch hier deutsche Grade verstanden.

d. h. eine solche Menge neutraler Alkalierdmetallsalze zersetzen, die 12 mg Kalk in 100 ccm Wasser äquivalent sind. Zur Bereitung der Seifenlösung werden 150 g Bleipflaster (fettsaures Blei) auf dem Wasserbade erweicht und mit 40 g Kaliumkarbonat zu einer völlig gleichförmigen Masse zerrieben. Sodann zieht man das entstandene fettsaure Kalium mit starkem Alkohol aus, läßt absitzen, filtriert, destilliert den Alkohol ab und trocknet die Seife im Wasserbad; 20 g dieser Seife werden dann in 1 Liter verdünnten Alkohols von 56 Volumprozenten (spez. Gew. = 0,921) gelöst.

Zur Einstellung der Seifenlösung bedient man sich einer Lösung von Baryumnitrat, die derart hergestellt ist, daß 100 ccm derselben genau 12 Härtegraden entsprechen, d. h. eine 12 mg Kalk äquivalente Menge des Salzes enthalten. Zur Darstellung einer solchen Baryumnitratlösung löst man 0,559 g reinen, trockenen Baryumnitrats in Wasser auf 1000 ccm.

Die Titerstellung geschieht in der Weise, daß man 100 ccm der Baryumnitratlösung in ein etwa 250 ccm fassendes Stöpselglas bringt und aus einer Bürette sukzessive (im Anfang je 5 ccm, später weniger) die Seifenlösung hinzufließen läßt, wobei jedesmal das Stöpselglas in der Richtung seiner Längsachse kurz und energisch etwa 6—8 mal geschüttelt wird. Man fährt mit dem Seifenzusatz so lange fort, bis auf der Oberfläche der Flüssigkeit, wenn man der Flasche eine horizontale Lage gibt, ein feinblasiger, solider Schaum wenigstens 5 Minuten lang, ohne zu zerreißen, stehen bleibt. Da man hierzu weniger als 45 ccm Seifenlösung brauchen wird, so muß die letztere mit Alkohol von 56 Volumprozenten entsprechend verdünnt werden. Nach vorgenommener Verdünnung muß man sich wieder überzeugen, ob es jetzt stimmt, und wenn dies nicht der Fall ist, so muß in derselben Richtung vorgegangen werden, bis 45 ccm der Seifenlösung genau 100 ccm der Baryumnitratlösung entsprechen.

Bei der Ausführung der Härtebestimmung in dem zu untersuchenden Wasser wird im wesentlichen gerade so verfahren, wie bei der Titerstellung. Zur Analyse nimmt man, wenn die Vorprüfung ergibt, daß man es mit einem weichen Wasser zu tun hat, 100 ccm. Beträgt die Härte des Wassers 12° und mehr, so muß es entsprechend verdünnt werden; man nimmt dann nur 50, 25 oder noch weniger ccm und füllt mit ausgekochtem dest. Wasser bis zu 100 ccm auf. Würde die zu verbrauchende Menge der Seifenlösung dem Härtegrade des Wassers genau proportional zunehmen, so könnte man aus der wirklich gebrauchten Quantität der Seife die Härte des untersuchten Wassers direkt berechnen. Diese Voraussetzung trifft nun nicht vollständig zu, denn je höher der Härtegrad, desto geringer ist diejenige Menge der Seifenlösung, welche

einem Härtegrade entspricht. Man muß sich deshalb einer empirischen Tabelle bedienen; folgende Zahlen sind aus den Versuchen von Faißt und Knauss abgeleitet:

ccm	Grade	ccm	Grade	ccm	Grade
4	0·7	18	4·3	32	8·1
5	0·9	19	4·5	33	8·4
6	1·2	20	4·8	34	8·7
7	1·4	21	5·1	35	9·0
8	1·7	22	5·3	36	9·3
9	1·9	23	5·6	37	9·6
10	2·2	24	5·9	38	9·9
11	2·4	25	6·2	39	10·2
12	2·7	26	6·5	40	10·5
13	3·0	27	6·7	41	10·8
14	3·2	28	7·0	42	11·1
15	3·5	29	7·3	43	11·4
16	3·8	30	7·6	44	11·7
17	4·0	31	7·8	45	12·0

Es ist hier noch darauf hinzuweisen, daß die Anwesenheit größerer Mengen von Magnesiumsalzen das Resultat der Analyse wesentlich beeinflussen kann, und zwar in dem Sinne, daß ein Härtegrad gefunden wird, der mehr oder weniger bedeutend hinter dem wirklichen zurücksteht. Es bildet sich in diesem Falle, oft lange bevor die Endreaktion eintreten sollte, auf der Oberfläche der zu titrierenden Flüssigkeit eine weiß-opale, ungleichmäßig dicke, hie und da schaumige Haut, welche von Ungeübten leicht für den am Ende der Umsetzung entstehenden Schaum gehalten wird und hiermit zu groben Täuschungen Veranlassung geben kann. Um sich in solchen Fällen vor Irrtümern zu schützen, muß man das zu untersuchende Wasser mit kohlensäurefreiem, also ausgekochten dest. Wasser noch mehr verdünnen, als bei der Untersuchung von an Magnesia armen Wässern.

(Die Beschreibung der Clarkschen Seifenmethode zur Härtebestimmung konnte hier nicht umgangen werden, da sie doch noch vielfach üblich ist. Sie sollte aber eigentlich als veraltet völlig ausgemerzt werden, da sie nicht nur häufig ganz irreführende Resultate gibt, sondern ihre Ausführung auch viel längere Zeit erfordert, als die genaueren, S. 776 angeführten Methoden. G. L.)

Eine andere, der Clarkschen ähnlichen Methode, die den Vorteil bietet, daß sowohl die Gesamthärte als auch einzeln die durch Kalk und Magnesia verursachte Härte rasch annähernd bestimmt werden kann, ist in der Zsch. f. analyt. Chemie 1901, S. 82 und in der Zsch. angew. Chemie 1903, S. 200 beschrieben.

Auf die besprochene Weise erhält man die „Gesamthärte“ des Wassers. Nun wird beim Kochen die größte Menge der im Wasser enthaltenen Hydrokarbonate des Calciums und Magnesiums als Karbonate gefällt, während die Sulfate, Nitrate und Chloride gelöst bleiben. Das Wasser wird also durch das Kochen weicher, und man nennt die Härte des gekochten, durch Zusatz von destilliertem Wasser auf das ursprüngliche Volumen gebrachten Wassers die „bleibende“ oder permanente Härte. Der Unterschied zwischen Gesamthärte und bleibender Härte wird als „vorübergehende“ oder temporäre Härte bezeichnet. Die letztere entspricht annähernd den ursprünglich gelösten Hydrokarbonaten des Calciums und Magnesiums.

Zur Bestimmung der permanenten Härte wird nach der Clarkschen Methode das zu untersuchende Wasser längere Zeit hindurch gekocht, dann auf das Original-Volum gebracht, endlich die Härte des Filtrates bestimmt. Auf diese Weise bekommen wir aber die permanente Härte eigentlich fehlerhaft, da beim Kochen die Zersetzung der Hydrokarbonate keine vollständige ist. Richtige Werte erhält man in einfacherer Weise dadurch, daß wir aus der Alkalinität des Wassers die temporäre Härte berechnen (1 ccm $^1/_{10}$ N.-Säure auf 100 ccm Wasser = 2,8 deutsche Grade) und dieselbe von der Gesamthärte in Abzug bringen[1]).

Bei Mineralwässern und bei Kesselspeisewässern, die mit unnötig viel Soda gereinigt worden sind, kann die aus der Alkalinität berechnete temporäre Härte scheinbar auch größer sein, als die Gesamthärte; in diesem Falle hat das Wasser selbstverständlich keine permanente Härte, und enthält überschüssiges Natriumkarbonat. Dies ist auch bei den artesischen Wässern der ungarischen Tiefebene recht oft der Fall.

Reduktionsvermögen.

In reineren, natürlichen Wässern finden sich gewöhnlich nur geringe Mengen organischer Stoffe, die dann im wesentlichen aus Zersetzungsprodukten von Pflanzenüberresten bestehen, meist nur wenig Stickstoff enthalten und als Humussubstanzen bezeichnet werden. Daneben kommen aber auch, namentlich in Wässern, die irgend welchen Verunreinigungen von der Oberfläche aus ausgesetzt oder in Berührung mit verunreinigtem Boden geraten sind, stickstoffreiche Zersetzungsprodukte tierischer Abfälle und Überreste von Stoffwechselprodukten des tierischen Organismus vor. Die dabei in Betracht kommenden organischen Verbindungen haben sehr verschiedene Eigenschaften. Einige sind leicht oxydierbar und leicht zersetzlich, andere schwer oxydierbar

[1]) J. Pfeifer, loc. cit. (Von mir ist dies schon 1885 a. a. O. vorgeschlagen und seither sehr allgemein ausgeführt worden. G. L.)

und beständig; manche verflüchtigen sich schon bei relativ niedriger Temperatur mit den Wasserdämpfen, viele bleiben beim Abdampfen des Wassers zurück; ein Teil dieser Körper ist basischer, ein anderer saurer Natur. Auch in hygienischer Beziehung ist ihre Bedeutung eine total verschiedene: während die von Pflanzenüberresten stammenden organischen Substanzen im allgemeinen als hygienisch indifferent betrachtet werden können, macht die Gegenwart stickstoffhaltiger Zersetzungsprodukte des animalen Stoffwechsels das Wasser in hohem Grade verdächtig.

Die quantitative Bestimmung einzelner organischer Verbindungen im Wasser bietet sowohl ihrer Mannigfaltigkeit wegen, als auch weil man über deren Zusammensetzung vielfach noch im Unklaren ist, große, teilweise unüberwindliche Schwierigkeiten dar. Man wird deshalb gegenwärtig von dem Analytiker wesentlich nur die Beantwortung der Fragen verlangen können, ob ein Wasser beachtenswerte Mengen organischer Verunreinigungen aufweist und ob die letzteren mehr pflanzlichen oder mehr animalischen Ursprungs sind. Vom rein hygienischen Standpunkte aus ist die zweite Frage sogar wichtiger als die erste.

Bei der Unmöglichkeit, die Menge der organischen Verbindungen im Wasser direkt zu bestimmen, müssen wir uns damit begnügen, auf indirektem Wege hiervon wenigstens eine annähernde Vorstellung zu bekommen. Dies wird dadurch ermöglicht, daß wir das Reduktionsvermögen des natürlichen Wassers bestimmen.

Eine wenigstens annähernd den wirklichen Verhältnissen entsprechende Antwort auf die zweite Frage erhalten wir durch Abspaltung und Bestimmung des Stickstoffs der organischen Substanzen in der Form des sogenannten Albuminoid- oder des Proteïdammoniaks.

Hier soll in erster Linie die auf der Oxydierbarkeit der organischen Substanzen beruhende Methode der Bestimmung derselben beschrieben werden; von der Bestimmung des Albuminoid- und Proteïdammoniaks wird weiter unten (S. 805) die Rede sein.

Um das Reduktionsvermögen natürlicher Wässer zu bestimmen, bedient man sich des Kaliumpermanganates; man stellt nämlich die reduzierende Wirkung des natürlichen Wassers entweder auf saure (Kubels Verfahren) oder auf alkalische Chamäleonlösung (Schulzes Verfahren) fest. Welches dieser Verfahren das empfehlenswertere sei, darüber ist die Meinung der Fachgenossen geteilt, ebenso auch über die Art der Ausführung der Messungen.

Zur Beantwortung der Frage, ob das Oxydieren mit saurer oder mit alkalischer Chamäleonlösung vorteilhafter ist, diene folgendes[1]).

[1]) Zsch. analyt. Chemie 1902, S. 419.

Auf Grund von Erfahrungen ist entschieden die Oxydation in alkalischer Lösung zu befürworten und zwar nicht nur, weil in alkalischer Lösung die Oxydation der organischen Substanzen zumeist eine vollständigere ist, und auch die Gegenwart größerer Mengen von Chloriden keinen störenden Einfluß ausübt, sondern besonders darum, weil die alkalische Flüssigkeit unvergleichlich ruhiger im Kochen erhalten werden kann, als die saure. Dieser scheinbar geringfügige Umstand ist in der Praxis dennoch von Bedeutung, da, wenn das zu untersuchende Wasser rein ist, dasselbe, wenn angesäuert, nach dem Austreiben der gelösten Gase, kaum mehr im Kochen erhalten werden kann: es findet nämlich abwechselnd ein Siedeverzug und ein explosionsartiges Aufkochen statt, wobei leicht ein Verlust entsteht. Die Bestimmung des Reduktionsvermögens der natürlichen Wässer ist also in der weiter unten beschriebenen Weise vorzunehmen. Die nötigen Lösungen sind folgende:

1. Verdünnte Schwefelsäure. Mit 300 ccm in einem Kolben befindlichen destillierten Wassers werden 100 ccm reinster käuflicher Schwefelsäure gemengt, dann zu der etwas abgekühlten, jedoch noch ziemlich warmen Flüssigkeit tropfenweise so viel verdünnte Kaliumpermanganatlösung hinzugefügt, bis die Flüssigkeit eine eben wahrnehmbare, verbleibende rosenrote Färbung angenommen hat.

2. Oxalsäurelösung. Käufliche Oxalsäure wird erst aus salzsäurehaltigem, sodann aus reinem destillierten Wasser umkrystallisiert, sodann bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft so lange getrocknet, bis die Krystalle nicht im geringsten mehr aneinander haften. Von der so erhaltenen, reinen Oxalsäure werden 0,630 g unter Hinzufügung von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (siehe oben) in reinem destillierten Wasser auf 1000 ccm gelöst. Die Lösung ist im Dunkeln aufzubewahren. Vom Standpunkt der Praxis kann die so dargestellte $^1/_{100}$ N.-Oxalsäurelösung ein Jahr lang (Veränderung ca. — 0,5 Proz.) als richtig betrachtet werden[1]).

3. Alkalische Chamäleonlösung. 50 g reinstes, käufliches Natriumhydroxyd (pro analysi) und 0,8 g Kaliumpermanganat werden in 250 ccm dest. Wasser gelöst, und die so erhaltene 60—70° warme Lösung nach vollständigem Abkühlen auf 500 ccm verdünnt. Die Lösung wird in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt; durch Verdünnen von 100 ccm derselben auf 500 ccm erhalten wir die zu den Messungen zu benutzende Lösung. Der Titer dieser Chamäleonlösung wird in einem ganz kleinen Kochkolben mit 10 ccm der $^1/_{100}$ N.-Oxalsäurelösung bestimmt; zum Ansäuern nehmen wir 10 ccm verdünnter Schwefelsäure.

[1]) Von anderen Seiten ist eine bedeutend geringere Haltbarkeit der $^1/_{100}$ N.-Oxalsäure beobachtet worden; vgl. Beck, oben S. 111. G. L.

Verwenden wir bei der Bestimmung des Titers so viel Chamäleonlösung, daß die Flüssigkeit eben nur bemerkbar rosenrot gefärbt ist, so ist als Korrektur 0,05 ccm in Abzug zu bringen. Die Färbung der Flüssigkeit ist in der Weise zu beobachten, daß wir das Kochfläschchen über eine Milchglasplatte halten. Zum Messen der Chamäleonlösung verwenden wir eine mit Vaselin gedichtete enge Hahnbürette.

Die Bestimmung des Reduktionsvermögens des natürlichen Wassers wird so vorgenommen, daß von demselben 100 ccm in einen Erlenmeyerschen Kochkolben von 300 ccm geschüttet und mit 10 ccm $^1/_{100}$ normaler alkalischer Chamäleonlösung versetzt werden; der Kolben wird nun auf einer Asbestplatte bis zum Aufkochen der Flüssigkeit mit großer Flamme erhitzt, sodann die Flamme so reguliert, daß die Flüssigkeit in ruhigem, gleichmäßigem Kochen verbleibt. Nachdem die Flüssigkeit, vom Aufkochen an gerechnet, 10 Minuten hindurch im Kochen erhalten wurde, wird die Kochflasche von der Flamme entfernt, unmittelbar darauf werden, unter Schwenken, erst 10 ccm verdünnte Schwefelsäure und dann sogleich 10 ccm $^1/_{100}$ N.-Oxalsäurelösung hinzugefügt. Nach Verlauf einiger Minuten, nachdem die Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist, wird nun von der in der Bürette enthaltenen alkalischen Chamäleonlösung tropfenweise noch so viel hinzugeträufelt, bis die Flüssigkeit eben nur bemerkbar rosenrot geworden ist; zur merkbaren Färbung von 100 ccm Flüssigkeit genügt 0,1 ccm $^1/_{100}$ N.-Chamäleonlösung, der durch das Kochen verursachte Sauerstoffverlust beträgt 0,2 ccm, es werden also als Korrektur im Ganzen 0,3 ccm $^1/_{100}$ N.-Chamäleonlösung in Abzug gebracht. Sollte das zu untersuchende Wasser in erheblicher Menge salpetrige Säure oder Ferrosalze enthalten, so ist die zu deren Oxydation erforderliche Menge Chamäleonlösung auch in Abzug zu bringen, um so aus dem Gesamtreduktionsvermögen das durch organische Stoffe verursachte Reduktionsvermögen zu erhalten. Reduziert das zu untersuchende Wasser mehr als 5 ccm $^1/_{100}$ N.-Chamäleonlösung, so ist es zum Endversuche mit ganz reinem oder mit destilliertem Wasser von bekanntem Reduktionsvermögen vorerst entsprechend zu verdünnen.

Das soeben beschriebene Verfahren gibt, wenn man bei Ausführung desselben die vorgeschriebenen Bedingungen sorgfältig innehält, konstante, unter sich vergleichbare Zahlen, wogegen veränderte Bedingungen zu abweichenden Werten führen. Doch muß man sich hüten, zu glauben, daß einer bestimmten Menge Kaliumpermanganat immer ein- und derselbe Gehalt des Wassers an organischen Stoffen entspreche, denn gleiche Gewichtsmengen der verschiedenen organischen Verbindungen reduzieren, je nach ihrem Charakter und ihrer Herkunft, verschiedene Mengen Kaliumpermanganat.

Es ist üblich, die Verunreinigung der natürlichen Wässer mit organischen Substanzen durch die zu ihrer Oxydation erforderliche Menge von Kaliumpermanganat oder Sauerstoff, und zwar auf 1000 oder 100000 Teile Wasser bezogen, auszudrücken. Da sowohl die Härte als auch die Alkalinität in Graden ausgedrückt wird, so wäre es, schon um das Rechnen zu vermeiden, zweckmäßig, auch das Reduktionsvermögen in Graden auszudrücken, das heißt, das Reduktionsvermögen des natürlichen Wassers mit so viel Graden anzunehmen, als Kubikzentimeter $^1/_{100}$ N.-Chamäleonlösung von 100 ccm desselben reduziert werden.

Kieselsäure.

Kieselsäure kommt in natürlichen Wässern zumeist nur in sehr geringer Menge vor. Hygienisch ist sie belanglos. Bei technischen Wasseruntersuchungen ist die Kieselsäure, wenn in größerer Menge vorhanden, insofern von Interesse, als sie zu den Kesselsteinbildnern zählt.

Zur Bestimmung der Kieselsäure werden 500—1000 ccm Wasser mit Salzsäure versetzt zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird einige Male mit konzentrierter Salzsäure benetzt und ebenso oft wieder vollständig getrocknet, endlich mit Anwendung von Salzsäure in heißem Wasser gelöst. Die in der Flüssigkeit schwimmenden Kieselsäureflocken werden auf einem kleinen Filter gesammelt, mit verdünnter Salzsäure und heißem Wasser ausgewaschen. Die Kieselsäure kommt endlich nach dem Glühen als Siliciumdioxyd zur Wägung. Das Filtrat kann zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure oder der des Kalkes und der Magnesia dienen.

Enthält das zu untersuchende Wasser viel Calciumsulfat, so kann sich der abgeschiedenen Kieselsäure Gips beimengen. Am besten ist es in diesem Falle die unreine Kieselsäure mit dem zehnfachen Gewichte Kalium-Natriumkarbonat aufzuschließen und sie dann nochmals abzuscheiden.

Schwefelsäure.

Zum qualitativen Nachweis der Schwefelsäure säuert man etwa 10 ccm Wasser mit Salzsäure an und fügt einige Tropfen Baryumchloridlösung hinzu; enthält das Wasser im Liter 100 mg SO_3, so entsteht sofort ein weißer, pulverförmiger Niederschlag. Bei 10 mg SO_3 nach einigen Minuten weiße Trübung; bei 2 mg SO_3 nach längerem Stehen kaum bemerkbare Trübung.

Auf derselben Reaktion beruht auch die quantitative, gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure. Je nachdem man bei der qualitativen Probe nur eine Trübung oder einen erheblichen Niederschlag erhalten hat, verwendet man 500—1000 oder nur 200—300 ccm

Wasser zur Untersuchung. Die Wasserprobe wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure am Wasserbade zur Trockne verdampft; enthält das Wasser erhebliche Mengen Nitrate, so ist zum Eindampfen eine Glasschale zu verwenden, da Platin angegriffen wird. Man befeuchtet den Rückstand mit verdünnter Salzsäure und löst ihn in ca. 50 ccm heißem destillierten Wasser. Zur Entfernung der Kieselsäure wird filtriert, mit 50 ccm nachgewaschen, etwas Ammoniumchloridlösung hinzugefügt, und mit Baryumchlorid auf bekannte Weise heiß gefällt (vgl. S. 275).

Für technische und hygienische Wasseruntersuchungen genügt meist eine annähernde Bestimmung der Schwefelsäure, welche durch Farbenvergleich rasch ausgeführt werden kann. Das Wesen der Methode besteht darin, daß man das gelöste Sulfat mit einem Überschuß von in Salzsäure gelöstem Baryumchromat zersetzt, hierauf die Flüssigkeit mit Natronlauge sättigt und endlich im Filtrate die mit der ursprünglich vorhanden gewesenen Schwefelsäure äquivalente Menge Chromsäure kolorimetrisch bestimmt[1]).

Von dem zu untersuchenden Wasser gießt man 150—200 ccm in eine Kochflasche, säuert es mit 5—10 Tropfen rauchender Salzsäure an und streut 0,1—0,2 g reines Baryumchromat in die Flüssigkeit[2]). Die Flüssigkeit wird nun auf freier Flamme zu einmaligem Aufkochen gebracht. Zur vollständig erkalteten Flüssigkeit wird sodann so viel Natronlauge geträufelt, bis ein herausgenommener Tropfen auf rotem Lackmuspapier eine schwach blaue Färbung verursacht. Ein größerer Überschuß Natronlauge ist zu vermeiden. Endlich wird die Flüssigkeit nach kräftigem Schütteln und einige Minuten langem Stehen durch ein trockenes Doppelfilter gegossen; die anfänglich durchgehende, meist noch trübe Flüssigkeit wird nicht verwendet, sondern bloß das klare Filtrat. Vom krystallklaren Filtrate mißt man 100 ccm in eine Flasche aus geschliffenem Glase; außerdem gibt man 100 ccm destilliertes Wasser in eine ganz gleiche Flasche und versetzt es mit einigen Tropfen Natronlauge. Von der in einer Bürette enthaltenen Kaliumpyrochromatlösung (siehe unten) träufelt man nunmehr so lange zu, bis kein Farbenunterschied wahrnehmbar ist. Den Farbenvergleich kann man auch in ca. 20 cm hohen und 4 cm breiten Glaszylindern ausführen. Zieht man von

---

[1]) Zsch. anal. Chem. **40**, 467. Vgl. auch Hartleb (Ch. Cbl. 1901, II, 320) und Rossi (eb. 1902, II, 1272).

[2]) Behufs Darstellung des Baryumchromates versetzt man heiße, mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuerte Baryumchloridlösung mit überschüssiger Kaliumchromatlösung. Der Niederschlag wird erst durch Dekantation, dann am Filter gut gewaschen, endlich getrocknet und zu Pulver zerrieben. Man kann den Niederschlag auch unter Wasser aufbewahren; von der aufgeschüttelten trüben Flüssigkeit sind 5—10 Tropfen zu verwenden.

der verbrauchten Kaliumpyrochromatlösung den Korrektionswert = 0,7 ccm ab (welcher der in Lösung verbliebenen Menge Baryumchromat entspricht) und multipliziert den Rest mit 10, so erhält man die in 1000 ccm Wasser enthaltene Schwefelsäure in Milligrammen. Wünscht man die gefundene Schwefelsäure in (SO_4) auszudrücken, so multipliziert man noch mit 1,2.

Zur Darstellung der Kaliumpyrochromatlösung wird vom reinen Salze 1,839 g in Wasser auf 1000 ccm gelöst; jeder Kubikzentimeter der so dargestellten Lösung entspricht 0,001 g Schwefelsäure (SO_3).

Enthält das zu untersuchende Wasser erheblichere Mengen organischer Substanzen, so wird etwas Chromsäure reduziert, wodurch weniger Schwefelsäure gefunden wird. Will man also die Schwefelsäure nach der angegebenen kolorimetrischen Methode in verunreinigten Wässern bestimmen, so müssen die organischen Substanzen vorerst zerstört werden. Um dies zu erreichen, wird eine abgemessene (200 ccm) und mit wenig (5—10 Tropfen) rauchender Salzsäure angesäuerte Wasserprobe mit einigen ccm starkem Chlorwasser versetzt und darauf der Überschuß des Chlors durch Kochen verjagt. Die Flüssigkeit wird nach dem Abkühlen auf das Original-Volumen gebracht und dann erst die Schwefelsäure auf angegebene Weise bestimmt.

Chlor.

Um Chlor qualitativ nachzuweisen, versetzt man etwa 10 ccm des zu untersuchenden Wassers mit einigen Tropfen Salpetersäure und Silbernitratlösung. Aus der Intensität der Reaktion läßt sich die Menge des Chlors schätzen; enthält das Wasser im Liter 100 mg Cl: milchige Flüssigkeit, aus welcher sich beim Schütteln das Silberchlorid in Flocken abscheidet. Bei 10 mg Cl: stark opalisierende Flüssigkeit. Bei 1 mg Cl: die Flüssigkeit opalisiert eben nur bemerkbar.

Die quantitative Bestimmung des Chlors kann nach bekannten Methoden gewichtsanalytisch oder maßanalytisch (nach Mohr oder Volhard) ausgeführt werden; vgl. S. 141 und 142.

Verfasser dieses Abschnittes (Zsch. anal. Ch. **40**, 596; ausführlich auch bei Classen, Ausg. Meth. d. anal. Ch. II, 121ff.) hat die Mohrsche Methode speziell für Wasseranalysen dadurch abgeändert, daß er auf experimentellem Wege die Mengen von Silberlösung ermittelte, welche man für ein bestimmtes Volum verbrauchter Silberlösung abziehen muß, um den zur Hervorbringung der rötlichen Färbung erfolgten Mehrverbrauch zu kompensieren. Verwendet man eine Silbernitratlösung, von welcher 1 ccm mit 1 mg Chlor äquivalent ist, als Indikator aber 1 ccm 1 proz. Kaliumchromatlösung und führt die Bestimmungen mit 100 ccm Wasser aus, so sind die Korrektionswerte:

Verbr. Silberlös. ccm	Abzug ccm	Verbr. Silberlös. ccm	Abzug ccm	Verbr. Silberlös. ccm	Abzug ccm	Verbr. Silberlös. ccm	Abzug ccm
0,2	— 0,20	0,7	— 0,38	3,0	— 0,46	7,0	— 0,54
0,3	— 0,25	0,8	— 0,39	4,0	— 0,48	8,0	— 0,56
0,4	— 0,30	0,9	— 0,40	5,0	— 0,50	9,0	— 0,58
0,5	— 0,33	1,0	— 0,41	6,0	— 0,52	10,0	— 0,60
0,6	— 0,36	2,0	— 0,44				

Bei Anwesenheit großer Mengen organischer Substanzen, was zwar in Trinkwässern selten ist, in Brauchwässern aber wohl vorkommen kann, ist eine direkte Titrierung mit Silbernitrat nicht ausführbar, da wegen eintretender Mißfärbung der Endpunkt der Reaktion nicht zu erkennen ist. In solchen Fällen sind die organischen Substanzen vor der Titrierung zu zerstören. Man erwärmt 200 ccm Wasser auf ca. 100° und läßt so lange neutrale Kaliumpermanganatlösung zufließen, bis das Wasser schwach rot gefärbt erscheint; man kocht nun ungefähr 5 Minuten und setzt, wenn während dieser Zeit Entfärbung der Flüssigkeit eintritt, noch einige Tropfen Kaliumpermanganat hinzu. Um den Überschuß des letzteren zu entfernen, versetzt man die heiße Flüssigkeit mit einigen Tropfen Alkohol, läßt eine Viertelstunde stehen, filtriert die abgeschiedenen Manganoxydverbindungen ab und titriert das vollkommen erkaltete, auf 200 ccm ergänzte und in zwei gleiche Teile geteilte, farblose Filtrat, das von neutraler Reaktion sein muß, in der oben angegebenen Weise. — Dasselbe Verfahren ist auch dann anzuwenden, wenn das Wasser Schwefelwasserstoff enthält.

Man kann auch, bei Anwesenheit einer großen Menge organischer Substanzen, das Chlor im Abdampfrückstand bestimmen, nachdem man denselben behufs Zerstörung der organischen Substanzen vorsichtig geglüht hat. Man löst dann den Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure in möglichst wenig kaltem destillierten Wasser, filtriert die Flüssigkeit, löst darin einige Kryställchen Kaliumhydrokarbonat (ein Überschuß ist belanglos) und titriert endlich das Chlor in der von Mohr ursprünglich angegebenen Weise.

Jod.

Die neueren Untersuchungen haben gezeigt, daß das Jod von wichtiger physiologischer Bedeutung ist, da es an Eiweißkörper gebunden im Sekrete der Schilddrüse vorkommt. Da auch das Trinkwasser eine Quelle des Jodbedürfnisses des Organismus ist, so kann bei hygienischen Wasseruntersuchungen der eventuelle Jodgehalt von Interesse sein.

Um Jod in Wasser nachzuweisen und gleichzeitig annähernd quantitativ zu bestimmen, versetzt man 1000 ccm Wasser mit einigen

Tropfen Natronlauge und dampft es auf ca. 10 ccm ein, filtriert in eine etwas weitere Probierröhre und wäscht den Rückstand mit ca. 5 ccm Wasser nach. Die Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert und ein Tropfen Kaliumnitritlösung hinzugefügt; endlich setzt man 5 ccm Chloroform zu und schüttelt das Ganze kräftig zusammen. Enthält das Wasser im Liter 0,1 mg Jod, so ist das Chloroform bereits rosa gefärbt. Um sich auch in Bezug auf die Menge des Jods zu orientieren, gibt man in eine andere ganz gleiche Probierröhre 15 ccm destilliertes Wasser, 5 ccm Chloroform, einige Tropfen Salzsäure und einen Tropfen Kaliumnitritlösung, träufelt dann zur Flüssigkeit unter Schütteln so lange sehr verdünnte Kaliumjodidlösung (1 ccm = 0,1 mg J), bis das Chloroform dieselbe Färbung angenommen hat, wie im ersten Falle.

Zur genauen Bestimmung kleiner Mengen Jods kann die in der Zsch. anal. Ch. **39**, 85 mitgeteilte Methode Verwendung finden.

Salpetersäure.

Von den Salpetersäurereaktionen eignet sich zum Nachweise der Salpetersäure in natürlichen Wässern am besten die Reaktion mit Brucin-Schwefelsäure.

Man mischt nach Augenmaß zu 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure tropfenweise 1 ccm Wasser und löst in der vorerst vollständig abgekühlten Flüssigkeit einige Milligramme Brucin. Aus der Intensität der Färbung kann man beurteilen, ob das Wasser viel, wenig oder nur Spuren von Salpetersäure enthält; ist der Salpetersäurgehalt im Liter

100 mg N_2O_5: kirschrote Färbung, die bald in orange und nach längerem Stehen in schwefelgelb übergeht.

10 mg N_2O_5: die Flüssigkeit färbt sich rosenrot, nach längerem Stehen blaßgelb.

1 mg N_2O_5: blaßrosenrote Färbung, später fast farblos.

Löst man das Brucin in der noch heißen Flüssigkeit, so geht die Färbung fast momentan in gelb über.

Es ist von besonderer Wichtigkeit, daß die zur Reaktion verwendete Schwefelsäure rein sei, namentlich keine oder höchstens nur minimale Mengen von Salpetersäure enthalte. Deshalb ist es unbedingt angezeigt, eine Gegenprobe mit destilliertem Wasser, Schwefelsäure und Brucin auszuführen. Nur in dem Falle, wenn die Flüssigkeit ganz farblos bleibt, oder auch dann, wenn sie eine schwächere Färbung annimmt als die Probe mit natürlichem Wasser, ist die Gegenwart von Salpetersäure erwiesen. Das Brucin sei schneeweiß; ein gelbliches Präparat, welches sich in Schwefelsäure mit bräunlicher Farbe löst, ist zu verwerfen.

Ähnliche Reaktionen wie Salpetersäure geben auch andere oxydierende Substanzen mit Brucin-Schwefelsäure, so z. B. Chlorate, Persulfate, freies Chlor etc. Da jedoch diese Substanzen in natürlichen Wässern nicht vorkommen, ist diese Sache von keinem Belang. Von besonderem Interesse ist zu wissen, daß durch salpetrige Säure, wenn man die Wasserprobe mit einigen Volumen konzentrierter Schwefelsäure gemengt hat, so daß die salpetrige Säure in Nitrosylschwefelsäure übergeführt wurde und man das Brucin erst in der vollständig erkalteten Flüssigkeit löst, keine Reaktion eintritt (Lunge; vgl. S. 366). Die Reaktion wird auch durch Ferrisalze nicht hervorgerufen. Bekanntlich enthalten natürliche Wässer oft Spuren von Ferrihydroxyd in Schwebe, ferner ist die salpetrige Säure ein häufiger Begleiter der Salpetersäure. Eben deshalb eignet sich die Brucinreaktion zum Nachweise der Salpetersäure in natürlichem Wasser weit besser, als die sonst äußerst empfindliche Schwefelsäure-Diphenylaminreaktion, da dies Reagens nicht nur durch Salpetersäure, sondern unter anderen auch durch Ferrisalze und salpetrige Säure gebläut wird. Es muß noch erwähnt werden, daß in dem Falle, wenn man 1 Vol. des zu untersuchenden Wassers mit nur 0,5 Vol. Schwefelsäure mengt, und in der vollständig erkalteten, nicht zu viel Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit etwas Brucin löst, nur die salpetrige Säure reagiert. Mengt man endlich zu dem zu untersuchenden Wasser 2 Vol. konz. Schwefelsäure und löst in der noch heißen Flüssigkeit etwas Brucin, so reagieren beide Säuren, und zwar fast sogleich mit gelber Farbe.

Ferrosalze wirken sowohl bei der Diphenylamin-, als bei der Brucinreaktion der Salpetersäure störend. Versetzt man z. B. die durch Salpetersäure rosa gefärbte Brucin-Schwefelsäure mit einem Tropfen Ferrosulfatlösung, so wird die Flüssigkeit sofort farblos; hat jedoch die Flüssigkeit schon die gelbe Farbe angenommen, so übt Ferrosulfat keine wesentliche Wirkung mehr aus. Eben deshalb muß das Ferro-Eisen, wenn solches zugegen ist, entfernt werden. Zur Entfernung des Ferro-Eisens versetzt man eine Wasserprobe mit einigen Tropfen nitratfreier Natronlauge und verwendet zur Reaktion das durch Sedimentieren oder Filtrieren geklärte Wasser. — Ist das Wasser gefärbt, so müssen die organischen Substanzen vorerst durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entfernt werden (s. S. 791).

Für die quantitative Bestimmung der Salpetersäure existiert eine große Reihe von Methoden, die meistens entweder die Überführung der Salpetersäure in leicht bestimmbare Abkömmlinge (Stickoxyd, Ammoniak) bezwecken, oder auf die Menge der vorhandenen Salpetersäure aus der oxydierenden Wirkung schließen lassen, welche sie auf oxydierbare Verbindungen, z. B. Indigo, ausübt. Endlich läßt

sich die Salpetersäure auch auf Grund der Brucinreaktion kolorimetrisch bestimmen. Einen Überblick über die wichtigsten und bewährtesten Methoden der Salpetersäurebestimmung gibt Lunge auf S. 309 ff. dieses Werkes, wo auch einige derselben eine nähere Besprechung finden.

Bei Wasseruntersuchungen kommen wesentlich in Betracht: a) die Methode von Schulze-Tiemann, b) die Methoden von Ulsch, c) die Methode von Marx-Trommsdorff, d) die kolorimetrische Methode mit Brucin-Schwefelsäure.

a) Bei dem Verfahren von Schulze-Tiemann wird das unter der Einwirkung von Salzsäure und Ferrochlorid aus den Nitraten entwickelte Stickoxyd in einem Gasmeßrohr über ausgekochter Natronlauge aufgefangen und die Menge der vorhandenen Salpetersäure aus dem dabei erhaltenen Stickoxydvolumen erschlossen. Dieses Verfahren ist der allgemeinen Anwendbarkeit fähig und gibt in einigermaßen geübten Händen hinreichend genaue Resultate, wenn auch die erhaltenen Werte gewöhnlich um ein geringes zu niedrig ausfallen. Von organischen Beimengungen oder von den mineralischen Verbindungen, welche gleichzeitig mit Nitraten in den zu untersuchenden Wässern enthalten sein können, wird die Methode von Schulze-Tiemann nicht beeinflußt. Eine eingehende Schilderung des Verfahrens findet sich auch in diesem Werke, im Aufsatze des Dr. Haselhoff über die Untersuchung der Abwässer (S. 861 ff.).

b) Die Methoden von Ulsch[1]) beruhen auf der Reduktion der Salpetersäure durch Ferrum hydrogenio reductum und verdünnte Schwefelsäure, wobei sich die Menge der Salpetersäure entweder aus der für die Reduktion verbrauchten Wasserstoffmenge oder aus der Menge des gebildeten Ammoniaks ergibt. Diese Methoden sind oben S. 311 ff. beschrieben.

c) Die Bestimmung der Salpetersäure durch Titrieren mit Indigolösung nach Marx-Trommsdorff verdient hier, trotz der mit ihr verbundenen Fehlerquellen, hervorgehoben zu werden wegen ihrer raschen Ausführbarkeit, weshalb sie in allen jenen Fällen empfohlen werden kann, wo eine annähernde Schätzung der in einem Wasser vorhandenen Salpetersäure ausreicht. Man braucht folgende Probeflüssigkeiten:

1. Verdünnte Indigolösung. Zur Darstellung derselben wird in einem kleinen Porzellanmörser 1 g reinstes, pulverisiertes Indigotin mit 5 ccm konz. Schwefelsäure gleichmäßig zerrieben, dann 5—10 ccm rauchende Schwefelsäure zugemischt. Das Ganze läßt man an einem warmen Orte 1—2 Stunden stehen. Es bildet sich vorwiegend Indigodisulfosäure neben etwas Indigomonosulfosäure. Man gießt nun die Flüssigkeit in ca. 300 ccm dest. Wassers, mischt und filtriert. Zum

[1]) Zsch. anal. Ch. **30**, 175; und **31**, 392. Zsch. angew. Ch. 1891, 241; Tiemann-Gärtners Handbuch 4. Aufl. S. 164 u. 166.

Versuch wird diese konzentrierte Indigolösung ca. 10 fach verdünnt. Die Lösung ist im Dunkeln aufzubewahren. — Man kann statt Indigotin auch bestes käufliches Indigocarmin (indigodisulfosaures Natrium) nehmen; man löst 2 g Indigocarmin in 100 ccm verdünnter Schwefelsäure, verdünnt auf etwa 300 ccm und filtriert. Auch diese konz. Lösung ist zum Gebrauch ca. 10 fach zu verdünnen.

2. Reinste (nitrit- und nitratfreie) konz. Schwefelsäure.

3. Eine Lösung von Kaliumnitrat, von der 25 ccm gerade 1 mg Salpetersäureanhydrid entspricht (0,0749 g KNO_3 im Liter).

Es muß nun zuerst der Titer der Indigolösung festgestellt werden. Zu diesem Zwecke gibt man 25 ccm der Kaliumnitratlösung (= 1 mg N_2O_5) in ein Erlenmeyersches Kölbchen und setzt unter Umschwenken des Kölbchens rasch 25 ccm konz. Schwefelsäure zu, die man vorher in einem Meßzylinder abgemessen hat; es tritt hierbei eine Temperaturerhöhung auf etwa 120° C. ein. Man läßt nun sofort unter stetem Umschwenken des Kölbchens aus einer Glashahnbürette so lange Indigolösung zufließen, bis der anfangs gelbe Farbenton des Kolbeninhaltes in ein dauerndes Grün übergeht. Gegen Ende des Versuches, wenn man sieht, daß die unmittelbar nach dem Einfließen der Indigolösung eintretende Grünfärbung immer langsamer dem gelben Farbenton weicht, läßt man die Indigolösung in kleineren Portionen, schließlich tropfenweise zufliesen, um den Übergang von gelb in grün nicht zu übersehen. Wenn der grüne Farbenton beim Umschwenken der Flüssigkeit anhält, wird die Anzahl der verbrauchten ccm Indigolösung notiert.

Dieser erste Versuch hat nur die Bedeutung einer Orientierung. Man läßt ihm einen zweiten folgen, bei welchem man sofort in einem Strahl, ohne sich mit Umschwenken des Kölbchens aufzuhalten, die ganze Menge Indigolösung hinzugibt, welche beim ersten Versuch gebraucht wurde; sodann schwenkt man um, bis die Flüssigkeit gelb geworden und läßt nun tropfenweise noch so lange Indigolösung unter Umschwenken zufließen, bis ein ganz schwach grünlicher Farbenton resultiert. Auf diese Weise gelingt es, so rasch zu arbeiten, daß die Temperatur des Gemisches während des Versuchs nicht unter 100° sinkt. Dieser zweite Versuch gibt dann diejenige Menge Indigolösung an, welche 1 mg N_2O_5 entspricht. Am besten ist es, wenn hierzu 8—10 ccm Indigolösung erforderlich sind (Sendtner).

Die Bestimmung der Salpetersäure im Wasser nach der Methode von Trommsdorff wird in ganz gleicher Weise vorgenommen, wie die Feststellung des Titers der Indigolösung. Man benutzt zum ersten Versuche 25 ccm Wasser, setzt 25 ccm Schwefelsäure zu und läßt die Indigolösung unter stetem Umschwenken des Kölbchens in rasch aufeinander folgenden Tropfen zufließen, bis der grünliche Farbenton erreicht

ist. Beim zweiten Versuche läßt man dann sofort nahezu die Gesamtmenge der im ersten Versuche verbrauchten Indigolösung zufließen und verfährt in der oben geschilderten Weise. Bei einiger Übung wird der dritte Versuch mit dem zweiten übereinstimmen. Die Bestimmung muß deshalb einige Male wiederholt werden, weil man bei einem Wasser, dessen Gehalt an Salpetersäure unbekannt ist, das erste Mal nicht sehr rasch arbeiten kann und infolgedessen die Temperatur der Flüssigkeit zu tief sinkt.

Die Berechnung der Versuchsresultate ist sehr einfach. Nehmen wir an, daß für 25 ccm des zu prüfenden Wassers 6 ccm Indigolösung verbraucht worden seien und daß der Titer der letzteren = 9 sei, d. h. daß 9 ccm Indigolösung = 1 mg N_2O_5 seien; in diesem Falle enthalten 25 ccm Wasser $\frac{6}{9} = 0{,}67$ mg N_2O_5, und in 1 Liter Wasser befinden sich $40 . 0{,}67 = 26{,}8$ mg N_2O_5.

Wenn das zu prüfende Wasser bedeutendere Mengen von Salpetersäure enthält, so daß in 25 ccm desselben mehr als 1 bis höchstens 1,5 mg N_2O_5 vorhanden sind, wenn man also beim ersten Versuch mehr als 10 ccm Indigolösung verbraucht hat, so muß man, im Interesse der Genauigkeit der Bestimmung, das Wasser entsprechend verdünnen und dann bei der Berechnung der Resultate den Verdünnungskoeffizienten berücksichtigen. Salpetersäurearme Wässer sind vorerst durch Einkochen zu konzentrieren.

Die Methode von Marx-Trommsdorff gestattet zwar eine rasche Bestimmung der Salpetersäure, gibt aber nur sehr annähernd richtige Werte. Vieles kommt hierbei auf die Übung und auf die Schnelligkeit im Arbeiten an. Von ungünstigem Einfluß ist die Anwesenheit bedeutenderer Mengen leicht oxydierbarer organischer Substanzen, weil diese, indem sie selbst durch die Salpetersäure oxydiert werden einen Teil des Indigos der Oxydation entziehen. In diesem Falle soll man nach Trommsdorff die organischen Substanzen vorher durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entfernen. Man mißt 100 ccm des Wassers in ein Becherglas, säuert mit ca. 1 ccm konz. Schwefelsäure an und versetzt die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Kaliumpermanganatlösung. Das Becherglas wird am Dampfbade 10—15 Minuten lang erhitzt, darauf zur rosenroten Flüssigkeit tropfenweise so viel Oxalsäurelösung hinzugefügt, bis sich dieselbe vollständig entfärbt hat. Da bei dieser Operation ein Überschuß von Oxalsäure kaum zu vermeiden ist, so träufelt man nachträglich behutsam noch so viel Chamäleonlösung hinzu, bis die rosenrote Färbung eben noch verschwindet. Nach dem vollständigen Abkühlen wird die Flüssigkeit auf 100 ccm ergänzt und dann erst die Salpetersäurebestimmung vorgenommen.

Enthält das zu untersuchende Wasser erheblichere Mengen salpetriger Säure, so ist es auch am besten, diese in eben angegebener Weise mit Kaliumpermanganat zu Salpetersäure zu oxydieren und nach Beendigung der Titration, in Salpetersäure umgerechnet, in Abzug zu bringen. Die salpetrige Säure bestimmt man in einer Original-Wasserprobe nach der S. 795 angegebenen Methode.

d) Die annähernde Bestimmung der Salpetersäure kann auch durch Farbenvergleich auf Grund des Verhaltens der Salpetersäure zur heißen Brucin-Schwefelsäure bestimmt werden[1]). Die Methode eignet sich am besten zur Untersuchung von Wässern, die wenig Salpetersäure enthalten und mit organischen Substanzen nicht zu stark verunreinigt sind. Die Methode empfiehlt sich also bei Trinkwasseranalysen. Am einfachsten kann sie in folgender Weise ausgeführt werden:

Man nimmt zwei kleine, je ca. 50 ccm fassende Kölbchen, mißt in das eine 10 ccm des zu untersuchenden Wassers, in das andere 10 ccm destilliertes Wasser. Hierauf gibt man in die Kölbchen je eine Messerspitze reines Brucin und einige Tropfen Schwefelsäure, setzt endlich (nachdem sich das Brucin gelöst) den Flüssigkeiten je 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure hinzu. Die Schwefelsäure läßt man langsam am Rande des Kölbchens zufließen, um das Aufkochen der Flüssigkeit und so einen Verlust an Salpetersäure zu vermeiden. Das nitrathaltige Wasser färbt sich gelb, während sich das andere überhaupt nicht oder nur sehr wenig verändert, wenn nämlich die Schwefelsäure Spuren von Salpetersäure enthält. Sodann wird zur letzteren Flüssigkeit in noch ganz heißem Zustande eine Kaliumnitratlösung zugetropft, und zwar eine solche, von der jedes ccm 0,1 mg Salpetersäure (N_2O_5) entspricht (0,1872 g KNO_3 im Liter). Zum Abmessen der Kaliumnitratlösung benutzt man eine enge Bürette. Die Flüssigkeit wird nach dem Einfallen eines jeden Tropfens umgeschwenkt und die Farbe mit derjenigen der ersten Lösung verglichen; sind beide gleich intensiv gefärbt, so ist die Bestimmung beendigt. Jedes 0,1 ccm verbrauchter Kaliumnitratlösung entspricht 1 mg N_2O_5 in 1000 ccm Wasser.

Wird nicht genügend schnell gearbeitet, so kühlt die im Vergleichsgefäße enthaltene Flüssigkeit so weit ab, daß die durch die Nitratlösung verursachte rote Färbung nur langsam ins Gelbe übergeht; in diesem Falle ist das Erhitzen der Flüssigkeit durch kurze Zeit über einer freien Flamme angezeigt. Enthält das natürliche Wasser auch salpetrige Säure, so wird diese, in Salpetersäure umgerechnet (Faktor 1,42), von der gefundenen Menge der Salpetersäure in Abzug gebracht.

[1]) Chem.-Ztg. 1899, S. 454 und 1901, S. 586. Vgl. auch oben, S. 382 u. 787.

Die Bestimmung gelingt am besten, wenn die Menge der Salpetersäure im Liter 2—30 mg beträgt; nitratreiche Wässer sind demnach entsprechend zu verdünnen, nitratarme durch Einkochen zu konzentrieren. Enthält das Wasser bedeutende Mengen organischer Substanzen, so sind diese vorerst nach auf S. 791 angegebener Weise mit Kaliumpermanganat zu zerstören. Gleichzeitig wird hierdurch auch das sonst störende Ferro-Eisen unschädlich gemacht.

Wünscht man das Resultat in Salpetersäurerest (NO_3) auszudrücken, so multipliziert man die gefundene Menge Salpetersäure N_2O_5 mit 1,15.

Dieses Verfahren kann noch dadurch verbessert werden, daß man zum Farbenvergleiche nicht gewöhnliche Kölbchen, sondern zu diesem Zwecke eigens aus einer dünnwandigen Glasröhre von ca. 3 ccm Durchmesser erzeugte zylinderförmige, langhalsige Glasfläschchen von annähernd 50 ccm Inhalt verwendet. Die Fläschchen haben zwei Marken, welche das Volum 10 und 30 ccm bezeichnen[1]). Zur möglichst scharfen Vergleichung der Farben werden die Fläschchen über eine Milchglasplatte gehalten, gleichzeitig eine schwarze Papierblende angewendet und die Farbennüancen durch Betrachten von obenaus verglichen. — Da jetzt die gefärbten Flüssigkeitssäulen höher sind als bei Verwendung gewöhnlicher Kölbchen, so sind salpetersäurereichere Wässer so weit zu verdünnen, daß der Salpetersäuregehalt im Liter etwa 10 mg betrage.

Die Richtigkeit des Resultates kann dadurch kontrolliert werden, daß man zu destilliertem Wasser so viel Kaliumnitratlösung zusetzt, bis der Salpetersäuregehalt derselbe ist, als man im untersuchten Wasser gefunden, und dann einen Parallelversuch mit Brucin und Schwefelsäure ausführt. War die Bestimmung eine richtige, so sind jetzt beide Flüssigkeiten von gleicher Farbe. Endlich kann man auch beide Proben mit Wasser auf 100 ccm verdünnen und die Farbe nochmals vergleichen.

Salpetrige Säure.

Der qualitative Nachweis der salpetrigen Säure kann dadurch geschehen, daß man etwa 50 ccm Wasser in einen Zylinder von farblosem Glase gibt, einige Tropfen Kaliumjodidlösung und 1 ccm Stärkelösung zusetzt, endlich die Flüssigkeit mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure ansäuert. Bei Gegenwart von salpetriger Säure, welche Jod freimacht, entsteht eine um so tiefere Blaufärbung der Flüssigkeit, je größer die vorhandene Menge der salpetrigen Säure ist. Die Einwirkung direkten Sonnenlichtes ist hierbei zu vermeiden; auch ist die Reaktion nur dann maßgebend, wenn die Blaufärbung sofort oder

[1]) Solche Fläschchen können von Dr. Karl Kiss, glastechnisches Institut in Budapest, bezogen werden.

längstens nach 5 Minuten eintritt. Vor Täuschungen wahrt man sich am sichersten, wenn man mit 50 ccm reinem destillierten Wasser eine Parallelprobe ausführt. Die Reaktion ist empfindlich: 0,1 mg salpetrige Säure in 1 l Wasser rufen schon eine deutliche Blaufärbung hervor. — Die Gegenwart größerer Mengen organischer Substanzen kann die Reaktion sehr kleiner Mengen gleichzeitig vorhandener salpetriger Säure verhindern oder wenigstens erheblich abschwächen. Dagegen findet nach den Untersuchungen von Preusse und Tiemann die von Kämmerer (Zsch. anal. Chemie **12**, 377) befürchtete Reduktion der Nitrate bei Anwesenheit von Schwefelsäure und organischen Substanzen nicht statt. — Wenn Eisen im Wasser enthalten ist, so muß dasselbe erst abgeschieden werden (s. jodometrische Bestimmung der salpetrigen Säure a. f. S.), weil aus Lösungen der Metalljodide durch Ferrisalze Jod in Freiheit gesetzt wird.

Von Tiemann und Preusse wurde die von Griess (Berl. Ber. **11**, 624) entdeckte Eigenschaft der salpetrigen Säure, Metaphenylendiamin (Metadiamidobenzol) in Triamidoazobenzol, einen Körper von lebhafter Farbe (Bismarckbraun), umzuwandeln, zum qualitativen Nachweis (und zur quantitativen Bestimmung) dieser Säure im Wasser benutzt. Die Reaktion ist ungemein scharf; für ein geübtes Auge ist noch die Färbung erkenntlich, welche durch die Gegenwart von 0,03 mg N_2O_3 pro Liter in einem an und für sich farblosen Wasser auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Metaphenylendiaminlösung nach Verlauf von etwa 10 Minuten hervorgerufen wird. — Das Reagens wird auf die Weise bereitet, daß man 5 g reines Metaphenylendiamin in etwas destilliertem Wasser löst, sofort verdünnte Schwefelsäure bis zur deutlichen sauren Reaktion hinzugibt und sodann mit destilliertem Wasser zu 1 l auffüllt. Sollte die Lösung gefärbt erscheinen, so wäre sie mit ausgeglühter Tierkohle unter Erwärmen zu entfärben. Sie kann in einem gut verschlossenen Gefäß monatelang zum Gebrauch aufbewahrt werden.

Zum Nachweis der salpetrigen Säure werden 100 ccm des zu untersuchenden Wassers in einem Zylinder von farblosem Glase mit 1 ccm 30-proz. Schwefelsäure angesäuert und sodann mit 1 ccm der obigen Lösung versetzt. Je nach dem geringeren oder höheren Gehalt an salpetriger Säure entsteht eine gelbliche, goldgelbe oder gelbbraune Färbung. — Die Gegenwart organischer Stoffe beeinträchtigt den Verlauf der Reaktion nicht. — Gegen Ferriverbindungen sind wäßrige Lösungen von Metaphenylendiamin sehr empfindlich und werden dadurch leicht mehr oder weniger gelb gefärbt; doch macht überschüssige Schwefelsäure die Lösung von Metaphenylendiamin bedeutend indifferenter, so daß, wenn man in der oben angegebenen Weise verfährt, die eintretende Reaktion der salpetrigen Säure durch kleine Mengen vorhandener Eisenverbindungen nicht wesentlich beeinflußt wird.

Eine spätere, ebenfalls von Griess (Berl. Ber. **12**, 427) angegebene aber von Ilosvay (Bull. soc. chim. [3], **2**, 317), bezw. von Lunge (Zsch. angew. Ch. 1889, 666) modifizierte Methode, die Gegenwart von salpetriger Säure nachzuweisen, beruht darauf, daß in einer essigsauren Naphtylamin-Sulfanilsäurelösung bei Gegenwart minimaler Mengen von salpetriger Säure in kurzer Zeit eine deutliche Rotfärbung eintritt; dieselbe wird dadurch bewirkt, daß die salpetrige Säure die Sulfanilsäure in die entsprechende Diazoverbindung überführt, welche sich dann mit dem Naphtylamin zu einem roten Farbstoff verbindet. Pagnini (Ch. Cbl. 1902, II, 770) fixiert den Farbstoff auf Wolle.

Zur Darstellung des Reagens löst man einerseits 0,5 g Sulfanilsäure in 150 ccm verdünnter Essigsäure (30 Proz.), während man andrerseits 0,1 g festes Naphtylamin mit 20 ccm Wasser kocht, die farblose Lösung von dem blauvioletten Rückstand abgießt, sie mit 150 g verdünnter Essigsäure versetzt und dann beide Lösungen zusammengießt. Das Reagens wird in kleinen, gut verschlossenen Fläschchen aufbewahrt, deren Stopfen mit einer Schicht geschmolzenen Paraffins überzogen werden.

Behufs Prüfung des Wassers anf salpetrige Säure nach diesem Verfahren werden 20 ccm Wasser mit 2—3 ccm des Reagens vermischt und auf 70—80° erwärmt. Die Rotfärbung tritt bei einem Gehalt an salpetriger Säure von 0,001 mg in 1 l Wasser binnen 1 Minute ein. Der Versuch ist in vollgefüllten, verstöpselten Gefäßen auszuführen, weil schon der Gehalt der Luft an salpetriger Säure den Eintritt einer von oben nach unten fortschreitenden Rotfärbung der Versuchsflüssigkeit bewirkt, wenn dieselbe längere Zeit mit der Atmosphäre in Berührung bleibt. Nach den von Tiemann angestellten Versuchen scheint ein Gehalt des Wassers an Salpetersäure, Ammoniak oder organischen Substanzen keinen bemerkbaren Einfluß auf den Verlauf der Reaktion auszuüben.

Ist salpetrige Säure nur in Spuren vorhanden, so begnügt man sich zumeist mit dem qualitativen Nachweis. Die quantitative Bestimmung geringer Mengen geschieht auf kolorimetrischem Wege, entweder nach Trommsdorff (Zsch. anal. Ch. **8**, 358; **9**, 168) oder nach Preusse und Tiemann (Berl. Ber. **11**, 627), oder auch nach dem Verfahren von Lunge und Lwoff (s. S. 380); merkliche Mengen salpetriger Säure bestimmt man jodometrisch (Chem.-Ztg. 1899, 454; 1901, 586) wie folgt:

Zur Bestimmung verwendet man 100 ccm Wasser, das man in einen 200 ccm fassenden Kolben schüttet. Das Wasser wird mit 20 ccm 10-proz. Salzsäure angesäuert, ferner 2—3 ccm Stärkelösung beigemengt. Sodann streut man annähernd 5 g aus nicht zu kleinen Krystallen bestehendes reines Kaliumhydrokarbonat in die Flüssigkeit. Nach 1 Minute langer Gasentwicklung wird ein Kryställchen Kaliumjodid (0,1—0,2 g) zugesetzt,

endlich das ausgeschiedene Jod nach Verlauf von 5 Minuten bestimmt. Das Jod wird mit einer stark verdünnten Natriumthiosulfatlösung titriert, am zweckmäßigsten mit einer solchen, von der jedes ccm 0,1 mg N_2O_3 entspricht. Eine solche Lösung wird erhalten, wenn man 26,3 ccm $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung auf 1000 ccm verdünnt, oder 0,6526 g reines $Na_2S_2O_3 . 5 H_2O$ auf 1000 ccm löst. Nach Beendigung der Titration darf sich die Flüssigkeit innerhalb 10 Minuten nicht bläuen, da sonst die Austreibung der Luft, bezw. die des Stickstoffmonoxydes eine unvollständige war.

Ist das Wasser trübe, besonders aber durch Eisenrost gelb gefärbt, so ist es durch Filtration vorher zu reinigen. Am besten ist es auch, Ferro-Eisen zu entfernen, da es doch störend wirken könnte. Um Eisen sicher zu entfernen, gibt man zu 250 ccm Wasser 1—2 ccm nitritfreier Natronlauge, worauf das Wasser auf einen halben Tag beiseite gestellt wird; zur Untersuchung wird das vom Niederschlag abgeschüttete, event. filtrierte reine Wasser verwendet.

Enthält das Wasser bedeutendere Mengen organischer Substanzen, so kann durch diese ein Teil des ausgeschiedenen Jodes wieder gebunden werden, wodurch weniger salpetrige Säure gefunden wird, als vorhanden. Um diesen Fehler zu eliminieren, versetzt man 100 ccm zu untersuchendes Wasser und 100 ccm destilliertes Wasser mit je 1 ccm Jodlösung und bestimmt das Jod in beiden Lösungen nach 5 Minuten. Die Differenz entspricht dem Korrektionswerte. Es ist kaum nötig zu bemerken, daß dies Verfahren ohne weiteres nur bei durch Sedimentieren oder Filtrieren geklärtem, nicht aber bei durch Lauge geklärtem und dadurch stark alkalisch gewordenem Wasser angewendet werden kann. In letzterem Falle müßte vorher so lange reine Kohlensäure eingeleitet werden, bis eine herausgenommene Wasserprobe Phenolphtaleinlösung nicht mehr rötet; ein zu großer Überschuß der Kohlensäure ist zu vermeiden.

Phosphorsäure.

Um Phosphorsäure qualitativ nachzuweisen, verdampft man eine größere Menge Wasser (500—1000 ccm), mit Salpetersäure angesäuert, in einer Glasschale zur Trockne. Den Rückstand befeuchtet man wiederholt mit Salpetersäure und trocknet denselben ebenso oft wieder möglichst vollständig aus. Der Rückstand wird mit einigen Tropfen Salpetersäure und ca. 10 ccm destilliertem Wasser ausgelaugt. Das Filtrat dient zum Nachweise der Phosphorsäure. Als Reagens verwendet man 10 ccm Ammoniummolybdatlösung, zu welcher man so viel Salpetersäure geträufelt hat, bis der anfänglich entstandene Niederschlag eben gelöst ist. Dieser Flüssigkeit wird das auf Phosphorsäure

zu prüfende Filtrat zugesetzt und das Ganze auf 60—80° erwärmt. Ist Phosphorsäure zugegen, so entsteht sogleich, oder auch erst nach längerem Stehen, ein schön gelb gefärbter schwerer Niederschlag.

Kohlensäure.

Die natürlichen Wässer enthalten meist nur wenig freie Kohlensäure; der größte Teil derselben ist in Form von Hydrokarbonaten gebunden zugegen. Da die Hydrokarbonate leicht die Hälfte ihrer Kohlensäure abgeben, so wird noch halbgebundene und festgebundene Kohlensäure unterschieden.

Die Gegenwart von Kohlensäure im Wasser verrät sich durch eine weiße Trübung, die auf Zusatz von klarem Kalkwasser auftritt.

Um freie Kohlensäure nachzuweisen, wird 1 ccm destilliertes Wasser mit einem Tropfen Phenolphtaleinlösung und einem Tropfen sehr verdünnter Lauge versetzt, dann zur rosenroten Flüssigkeit vom zu untersuchenden Wasser 5—20 ccm hinzugefügt; tritt unter einigen Minuten Entfärbung ein, so ist freie Kohlensäure zugegen.

Um gebundene Kohlensäure, also Hydrokarbonate, nachzuweisen, wird 1 ccm destilliertes Wasser mit einem Tropfen Methylorangelösung und einem Tropfen sehr verdünnter Salzsäure versetzt, dann zur nelkenroten Flüssigkeit vom zu untersuchenden Wasser 5—20 ccm hinzugefügt; tritt Gelbfärbung ein, so sind Hydrokarbonate zugegen.

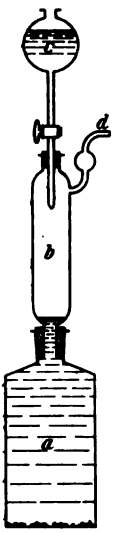
Die quantitative Bestimmung der freien Kohlensäure geschieht nach Trillich volumetrisch[1]), und zwar am besten in folgender Weise: Man wählt einen mit Glasstöpsel verschließbaren Meßkolben von 100 ccm, dessen Marke sich möglichst tief unten am Halse befindet, und füllt denselben, indem man das zu untersuchende Wasser längere Zeit durchleitet, damit das anfänglich mit der Luft in Berührung gewesene, durch Gasaustausch kohlensäureärmer gewordene Wasser verdrängt werde (vergl. S. 814). Nachdem man das über der Marke stehende Wasser mit einer Pipette entfernt hat, gibt man 10 Tropfen weingeistige Phenolphtaleinlösung hinzu und tröpfelt nach und nach zur Flüssigkeit so viel $^1/_{10}$ N.-Natriumkarbonatlösung, bis sie eine blaß rosenrote Färbung angenommen hat, welche nach einigemaligem behutsamem Umwenden der zugestöpselten Flasche selbst nach 5 Minuten nicht mehr verschwindet. Jeder ccm verbrauchter Natriumkarbonatlösung entspricht 1,11 ccm oder 2,2 mg CO_2.

[1]) H. Trillich, Die Münchener Hochquellenleitung aus dem Mangfalltale. München 1890, II, S. 63 ff. — Emmerich und Trillich, Anleitung zu hygienischen Untersuchungen, 3. Aufl., S. 120.

Um das Volum der gebundenen Kohlensäure, also die Summe der halbgebundenen und festgebundenen Kohlensäure in 1000 ccm Wasser in Kubikzentimetern zu berechnen, multipliziert man die beim Titrieren mit Methylorange und $^1/_{10}$ N.-Salzsäure verbrauchten ccm (s. S. 775) mit 22,3; multipliziert man mit 44, so bekommt man die in 1000 ccm Wasser enthaltene gebundene Kohlensäure in Milligrammen.

Durch Addition der freien und gebundenen Kohlensäure erhält man die Gesamtkohlensäure. Mit den erwähnten Methoden bekommen wir die Menge der gebundenen Kohlensäure genau, die der freien aber nur annähernd, so daß auch die Menge der Gesamtkohlensäure nicht genau ausfällt, jedoch immerhin den bei Trinkwasseranalysen gewöhnlich gestellten Anforderungen entspricht.

Fig. 167.



Wünscht man die Gesamtkohlensäure genau zu bestimmen, so kann man dies nach Lunge und Marchlewski (oben S. 171) gasvolumetrisch tun oder folgendes gewichtsanalytisches Verfahren einschlagen, welches darauf beruht, daß man aus einer gemessenen Wasserprobe die Gesamtkohlensäure durch in der Flüssigkeit selbst entwickeltes Wasserstoffgas austreibt, und sie nach Absorption mit Lauge zur Wägung bringt. (Zsch. anal. Ch. 42, 735.)

Das Wasser wird an Ort und Stelle in einer mit Glasstöpsel verschließbaren Flasche *a* (Fig. 167) von 500 bis 600 ccm gesammelt, wobei besonders darauf zu achten ist, daß kein mit Luft in Berührung gewesenes Wasser in der Flasche verbleibe (S. 814). Die bis zum Überlaufen gefüllte Flasche wird nach dem Verschluß mit dem Stöpsel noch mit einer dünnen Gummimembran verbunden ins Laboratorium transportiert. Um die Kohlensäurebestimmung vorzunehmen, wird auf die Flasche das aus der Fig. 167 ersichtliche Glasgefäß *b* gesetzt, sodann in die Flasche 20 g granuliertes Zink gegeben[1]). Es ist zweckmäßig, das Zink erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit destilliertem Wasser abzuwaschen, damit etwa anhaftendes Zinkkarbonat entfernt werde. Nachdem man in das Glasgefäß eine mit Hahn versehene Trichterröhre *c* eingesetzt hat, verbindet man es bei *d* mit einer Chlorcalciumröhre und daran schließend mit einem gewogenen Kaliapparat. Durch die Trichterröhre wird nun, im Laufe

[1]) Noch besser ist es, das Zink vor dem Beschicken mit Wasser in die Flasche zu geben und das Volum des Zinks in Betracht zu ziehen; 20 g Zink = 2,5 ccm.

einer Stunde, nach und nach 50 ccm 20-proz. Salzsäure, die mit einem Tropfen Platinchloridlösung versetzt ist, hinzufließen gelassen. Nachdem sich das Wasserstoffgas im ganzen 3 Stunden lang entwickelt hat, ist alle Kohlensäure ausgetrieben. Es erübrigt nur noch, aus dem ausgeschalteten Kaliapparat das Wasserstoffgas zu vertreiben, was durch Durchleiten von trockener und kohlensäurefreier Luft erreicht wird. Die Gewichtszunahme des Kaliapparates gibt die Menge der in der Wasserprobe enthaltenen Gesamtkohlensäure; 1 g CO_2 = 505,8 ccm.

Kalk und Magnesia.

Die gewichtsanalytische Bestimmung dieser Körper geschieht nach bekannten Methoden (S. 411 ff.).

Die Bestimmung des Kalkes kann auch maßanalytisch nach der von Mohr angegebenen Methode vorgenommen werden, welche darauf beruht, daß man zur Ausfällung der Calciumverbindungen das Wasser mit einer überschüssigen Menge titrierter Oxalsäurelösung versetzt und dann diejenige Quantität der Oxalsäure, welche nicht in den gebildeten Calciumoxalatniederschlag übergegangen, sondern in Lösung geblieben ist, mit Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert. Aus dem gefällten Anteil der Oxalsäure wird dann die Kalkmenge berechnet. Die Genauigkeit der Methode ist für die meisten hygienischen Zwecke vollkommen genügend.

Auch die in natürlichen Wässern enthaltene Magnesia kann maßanalytisch bestimmt werden; von den in Vorschlag gebrachten Methoden soll hier die Pfeifersche (Zsch. angew. Ch. 1902, 199) Platz finden.

„Zur Bestimmung der Magnesia werden 100 ccm Wasser, wie bei der Bestimmung der Alkalinität nach Wartha, unter Zusatz von Alizarin mit $^1/_{10}$ N.-Säure kochend titriert, sodann wird das nunmehr kohlensäurefreie Wasser mit ausgekochtem destillierten Wasser in einen Meßkolben von 200 ccm gespült, mit überschüssigem (25—50 ccm) gemessenen Kalkwasser versetzt; der Kolben wird 5 ccm über die Marke gefüllt, mit einem Kautschukstöpsel verschlossen, gut durchgeschüttelt, nach einigen Minuten abgekühlt und dann die Flüssigkeit auf ein großes Faltenfilter gebracht. In 100 ccm des Filtrats wird der überschüssige Kalk zurückgemessen (Ind. Phenolphtalein); aus dem verbrauchten Kalk berechnet sich die Magnesia, da jedem ccm $^1/_{10}$ N.-Kalklösung 2,0 mg Magnesia entsprechen.“

Das angegebene Verfahren gibt, mit einiger Sorgfalt ausgeführt, durchaus befriedigende Resultate. Zu beachten ist hierbei, daß man das Fällungsmittel in genügendem Überschuß verwende. Das Kalkwasser muß, um die Versuchsfehler auszugleichen, durch einen der Bestimmung selbst genau entsprechenden blinden Versuch auf seinen Gehalt geprüft werden.

Aus den gewichtsanalytisch oder titrimetrisch bestimmten Mengen von Kalk und Magnesia kann man nun auch die Gesamthärte des Wassers berechnen (s. S. 776).

Natron und Kali.

Trink- und Brauchwässer enthalten für gewöhnlich nur geringe Mengen Natron und Kali, und zwar überwiegt die Menge des Natrons fast immer die des Kalis um das Mehrfache. Diese Bestandteile der natürlichen Wässer spielen sowohl bei der hygienischen, als auch bei der technischen Beurteilung im allgemeinen nur eine untergeordnete Rolle, so daß man von deren direkter Bestimmung[1]), schon der Umständlichkeit halber, zumeist absieht.

Hat man im Wasser den Kalk und die Magnesia, ferner die festgebundene Kohlensäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und das Chlor bestimmt, so läßt sich die Menge der Alkalien berechnen. Das Resultat ist zwar, wie bei den meisten Differenzbestimmungen, kein genaues, entspricht aber dem Zwecke vollständig.

Um die Menge der Alkalien zu bekommen, werden sowohl die gefundenen Mengen der Basen, als auch die der Säuren durch ihr Äquivalentgewicht dividiert, dann addiert man die Quotienten der Basen für sich und die der Säuren ebenfalls. Enthält das Wasser Alkalien, so ist die Summe der Quotienten der Basen kleiner, als die der Quotienten der Säuren. Multipliziert man die Differenz mit dem Äquivalentgewichte des Natrons, so bekommt man die Menge der Alkalien in Natron ausgedrückt.

Wählen wir als Beispiel das Budapester Leitungswasser (April 1901). In folgender Tabelle sind die analytischen Resultate, sodann die Äquivalentgewichte der in Frage kommenden Basen und Säuren, endlich die Quotienten und deren Summen angegeben:

	In 1000 ccm Wasser	Äquivalentgewichte	Quotienten	
Kalk	77,8 mg	$\frac{1}{2}$ CaO = 28,0	2,78	4,00
Magnesia	24,3 -	$\frac{1}{2}$ MgO = 20,0	1,22	
Chlor[2])	3,7 -	Cl = 35,5	0,10	4,37
Schwefelsäure	28,9 -	$\frac{1}{2}$ SO_3 = 40,0	0,72	
Salpetersäure	4,5 -	$\frac{1}{2}$ N_2O_5 = 54,0	0,08	
Fg. Kohlensäure	76,3 -	$\frac{1}{2}$ CO_2 = 22,0	3,47	

[1]) Tiemann-Gärtner, Untersuchung und Beurteilung der Wässer, IV. Aufl., S. 108 ff.

[2]) Richtiger wäre es, wenn wir schon dualistische Formeln benützen, nicht Chlor, sondern Chlorwasserstoffsäure anzuführen. Da aber bei Wasseranalysen die Menge des Chlors nie in Salzsäure ausgedrückt wird, schien es zweckmäßiger, beim Chlor zu verbleiben, umsomehr da dies auf den Wert des Quotienten keinen Einfluß hat.

Die beiden Summen 4,00 und 4,37 differieren um 0,37; multiplizieren wir diese Zahl mit dem Äquivalentgewichte des Natrons, also mit 31, so erhalten wir als Resultat, daß das untersuchte Wasser im Liter 11,5 mg Alkalien, in Natron (Na_2O) ausgedrückt, enthält. Multipliziert man mit 23, so bekommt man die Menge der Alkalien, in Natrium ausgedrückt.

Ammoniak und salpetrige Säure etc. kämen nur dann in Betracht, wenn sie in größeren Mengen vorhanden wären. Kieselsäure ist zwar in jedem Wasser vorhanden, doch ist dies belanglos, da bei der Bestimmung der Alkalinität die Kieselsäure auf Methylorange wirkungslos ist.

Ammoniak.

Für den qualitativen Nachweis des Ammoniaks besitzen wir ein äußerst empfindliches Reagens in der von J. Nessler zuerst empfohlenen Kaliumquecksilberjodidlösung, einer Auflösung der Doppelverbindung von Kaliumjodid und Mercurijodid (K_2HgJ_4) in Kali- oder Natronlauge. Bekanntlich verursacht dieses Reagens in äußerst verdünnten Ammoniaklösungen eine kräftige bräunlich gelbe Farbe; die Reaktion ist so empfindlich, daß bereits 0,05 mg Ammoniak in 1000 ccm Wasser nachgewiesen werden können. Da jedoch natürliche Wässer meist bedeutende Mengen Calcium- und Magnesiumsalze enthalten, so entsteht bei Anwendung dieses Reagens gleichzeitig ein aus Calciumkarbonat und Magnesiumhydroxyd bestehender Niederschlag, welcher bei dem Nachweise geringer Mengen von Ammoniak äußerst störend wirkt. Um also in natürlichen Wässern auf Ammoniak reagieren zu können, sind entweder die störenden Calcium- und Magnesiumverbindungen durch Natronlauge zu entfernen, oder es ist durch Anwendung von Seignette-Salz die Abscheidung der Alkalierdmetalle zu verhindern. Einfacher ist jedenfalls die Anwendung des letzteren Verfahrens. Zum Nachweise (und auch zur kolorimetrischen Bestimmung) des Ammoniaks sind also folgende Reagentien nötig:

1. Nesslersches Reagens. Dieses möge nach folgender Vorschrift bereitet werden (keinesfalls aus Mercurichlorid):

Mercurijodid	10 g
Kaliumjodid	5 g
Natriumhydroxyd	20 g
Destilliertes Wasser . . .	100 ccm.

Das Mercurijodid wird in einem kleinen Porzellanmörser mit Wasser verrieben, dann in eine Flasche gespült, und das Kaliumjodid zugesetzt; das Natriumhydroxyd wird in dem Reste des Wassers gelöst, und die vollständig erkaltete Lauge mit dem Übrigen gemengt.

Das fertige Reagens wird im Dunkeln aufbewahrt. Zur Verwendung kommt dieses Reagens erst nach einigen Tagen, nachdem es sich durch Sedimentation vollkommen geklärt und auch die Auskrystallisierung des überschüssigen Mercurijodids sich nahezu vollzogen hat. Das so dargestellte Reagens ist eine blaßgelbe, ätzende Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 1,28.

2. Seignettesalzlösung. 50 g krystallinischen Seignettesalzes werden in 100 ccm warmen Wassers gelöst, und die filtrierte Lösung, um sie vor Schimmel zu schützen, mit 5 ccm Nesslerschem Reagens versetzt. Auch diese Lösung ist im Dunkeln aufzubewahren. Da das käufliche Seignettesalz fast immer Spuren von Ammoniak enthält, so ist die Flüssigkeit anfänglich gelblich, sie wird jedoch nach 2—3 tägigem Stehen farblos.

Wünscht man die mit Nesslerschem Reagens versetzte Seignettesalzlösung oder das Nesslersche Reagens selbst zu filtrieren, so wird dies durch einen kleinen, in einen Glastrichter hineingedrückten Wattebausch vollzogen. Die anfänglich abtropfende Flüssigkeit ist zu verwerfen.

Zum Nachweis des Ammoniaks versetzt man etwa 50 ccm des zu untersuchenden Wassers in einem Zylinder von farblosem Glase mit 1 ccm Seignettesalzlösung und ebensoviel Nesslerschem Reagens und beobachtet nun die Färbung der Flüssigkeit, indem man von oben schräg durch dieselbe auf ein untergelegtes weißes Papier sieht. Wenn das Wasser ursprünglich farblos war, wird nun bei Anwesenheit der geringsten Spuren von Ammoniak ein gelber, eventl. braungelber Farbton zu sehen sein.

Zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks bedient man sich in Anbetracht der geringen Mengen desselben, am besten der kolorimetrischen Methode[1]); die Ausführung der Bestimmung ist die folgende:

Erforderlich sind dazu zwei Flaschen mit Glasstöpsel und einem Inhalte von ca. 150 ccm; am zweckdienlichsten ist es, wenn man geschliffene Flaschen benützt, da sich die Färbung in solchen am schärfsten beobachten läßt. Man kann auch Glaszylinder von ca. 4 cm Durchmesser und 20 cm Höhe verwenden. In die eine Flasche schüttet man 100 ccm des zu untersuchenden Wassers, in die andere ebensoviel ammoniakfreies gewöhnliches oder destilliertes Wasser; hierauf wird diesen Wasserproben je 2—3 ccm Seignettesalzlösung und tropfenweise ebensoviel Nesslersches Reagens beigemengt. In die Flasche mit dem ammoniakfreien Wasser läßt man nun aus einer engen Bürette langsam eine Ammoniumchloridlösung zutropfen, von der jedes ccm die 0,1 mg

[1]) Chem. Ztg. 1899, S. 454, 541 und 1901, S. 586.

Ammoniak entsprechende Menge Ammoniumchlorid enthält. Von dieser Lösung wird unter öfterem Umschwenken so viel verbraucht, bis das ursprünglich ammoniakfreie Wasser die Farbe des zu untersuchenden Wassers angenommen hat. Die verbrauchten ccm Ammoniumchloridlösung ergeben das in 1000 ccm des zu untersuchenden Wassers enthaltene Ammoniak in mg.

Behufs Herstellung der zu den Messungen nötigen Ammoniumchloridlösung, löst man 0,315 g reines trockenes Ammoniumchlorid in Wasser auf 1000 ccm.

Man sollte meinen, daß es zweckmäßig wäre, die zur kolorimetrischen Bestimmung des Ammoniaks zu benützenden Reagentien nach gleichem Volumen gemischt vorrätig zu halten. Aus dieser Mischung beginnt jedoch schon nach eintägigem Stehen die Ausscheidung von krystallinischem Mercurojodid in goldgelben, dem Bleijodid ähnlichen Flittern, deren Menge fortwährend zunimmt. Das so veränderte Reagens ist zur Bestimmung des Ammoniaks durch Farbenvergleich nicht mehr geeignet, weil bei dessen Anwendung nicht nur eine Färbung, sondern auch eine Trübung eintritt. Am besten ist es, von beiden Reagentien nach Augenmaß nur so viel zu mischen, als unmittelbar zum Versuche notwendig ist; von dieser Mischung werden bei den Bestimmungen je 5 ccm verwendet. Dieses Gemenge wollen wir in der Folge gemischtes Reagens benennen. Zu den 100 ccm des zu untersuchenden Wassers sind die 5 ccm des gemischten Reagens nicht auf einmal hinzuzufügen, sondern tropfenweise, da sonst in Gegenwart von Ammoniak oft nicht die erwartete bräunlichgelbe, sondern eine mehr zitronengelbe Färbung entsteht, so daß dann die Bestimmung des Ammoniaks durch Farbenvergleich nicht mehr ausgeführt werden kann. Sollte sich bei der Anwendung dieses gemischten Reagens Mercurijodid ausscheiden, was hauptsächlich bei frischem Nesslerschen Reagens vorkommt, so löst man in 50 ccm desselben 0,1—0,2 g Kaliumjodid. Mehr Kaliumjodid vermindert die Empfindlichkeit.

Als Vergleichsflüssigkeit eignet sich reines natürliches Wasser besser als destilliertes Wasser, da letzteres in ammoniakfreiem Zustande zumeist schwieriger zu beschaffen ist. Das destillierte Wasser der Laboratorien und Apotheken ist nämlich oft ammoniakhaltig; dieser Ammoniakgehalt stammt nur ausnahmsweise aus der Luft, er wird vielmehr durch Ammoniak produzierende Bakterien erzeugt.

Ist das zu untersuchende Wasser trübe, so wird es zuerst filtriert; dabei ist es zweckmäßig, sich eines kleinen Filters zu bedienen und die ersten 100—200 ccm des Filtrates, das eventuell vom Papier ammoniakhaltig sein könnte, zu verwerfen. Bei sehr hartem Wasser verursacht das gemischte Reagens einen aus den Tartraten der Erd-

alkalimetalle bestehenden Niederschlag; in diesem Falle sind die 100 ccm Wasser vorerst mit 5 ccm Seignettesalzlösung zu mengen und dann erst mit dem gemischten Reagens.

Wenn das zu untersuchende Wasser gefärbt ist, so kann ohne Vorbereitung die kolorimetrische Bestimmung nicht vorgenommen werden. Manchmal gelingt es, eine farblose Flüssigkeit dadurch herzustellen, daß man 500 ccm Wasser mit 1 ccm Natronlauge und ebensoviel Sodalösung versetzt und in einer geschlossenen Flasche einige Stunden lang stehen läßt, wobei der sich bildende Niederschlag die färbenden Bestandteile möglicherweise mit sich reißt. Kann das Wasser auf diese Weise nicht entfärbt werden, so ist die Methode von Miller (Journ. Chem. Soc. 3, 117; Zsch. anal. Ch. 1865, 459) anzuwenden, bei welcher das Ammoniak durch Destillation des mit Natriumkarbonat versetzten (verdünnten oder unverdünnten) Wassers isoliert und im Destillat, auf vergleichend kolorimetrischem Wege, mit Hilfe des Nesslerschen Reagens bestimmt wird. Bei diesem Verfahren ist auf die Reinheit der anzuwendenden Gefäße besonders acht zu geben. Das zu untersuchende Wasser muß die Retorte zu mindestens zwei Dritteilen anfüllen, und das Wasser darf nicht weiter, als bis zu zwei Fünfteilen seines ursprünglichen Volumens abdestilliert werden. Emmerling (Berl. Ber. 1902, 2291) schreibt vor, bei Gegenwart von Eiweißstoffen das auf Ammoniak durch Nesslers Reagens zu prüfende Wasser unter allen Umständen zu destillieren, weil die direkte Bestimmung in diesem Falle ganz ungenau ist.

Wo es sich um größere Mengen von Ammoniak handelt, wie sie in Trink- und Brauchwässern schwerlich jemals vorkommen, kann man sich der von Fleck (2. Ber. d. chem. Centralst. f. öffentl. Gesundheitswesen S. 5) angegebenen Methode bedienen, welche darauf beruht, daß der in ammoniakhaltigem Wasser durch Zusatz alkalischer Kaliumquecksilberjodidlösung entstehende Niederschlag von Dimercuriammoniumjodid ($JNHg_2 + H_2O$) mit Hilfe von Natriumthiosulfat in Lösung gebracht und das gelöste Quecksilber durch Titrieren mit Schwefelleberlösung bestimmt wird.

Ebenfalls nur bei der Untersuchung stark ammoniakhaltiger Wässer kommt die alkalimetrische Bestimmung des unter Zusatz von Natriumkarbonat abdestillierten Ammoniaks oder die Überführung des durch Destillation isolierten Ammoniaks in Platinsalmiak mit darauf folgendem Glühen und Wägen des hierbei erhaltenen metallischen Platins zur Anwendung[1]).

[1]) Siehe hierüber die 4. Aufl. von Tiemann-Gärtners Handbuch der Untersuchung und Beurteilung der Wässer S. 125 ff.

Albuminoid- und Proteid-Ammoniak.

Die die natürlichen Wässer verunreinigenden, stickstoffhaltigen organischen Substanzen sind verschiedenen Ursprunges; so können durch den menschlichen Harn, resp. durch den Harn der pflanzen- und fleischfressenden Tiere, Harnstoff, Hippursäure und Harnsäure, ferner durch Exkremente und durch die Fäulnis der Eiweißstoffe pflanzlichen und tierischen Ursprunges Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Indol, Scatol etc. hineingelangen. Um uns über die Menge der verunreinigenden, stickstoffhaltigen organischen Substanzen zu orientieren, kann man die sogenannte Albuminoid-Ammoniak-Bestimmung vornehmen[1]), das heißt, man destilliert eine gemessene Wasserprobe mit stark alkalischer Kaliummanganatlösung und bestimmt hierauf den Ammoniakgehalt des Destillates. Über die Mengen der verunreinigenden, in Lösung und Schwebe befindlichen, stickstoffhaltigen organischen Substanzen kann man sich auf einfachere Weise einen Anhaltspunkt verschaffen, indem man sie in saurer Lösung mit Kaliumpersulfat oxydiert und darauf die Menge des abgespalteten Ammoniaks, mit Umgehung der Destillation, in der Flüssigkeit selbst durch Farbenvergleich bestimmt: Bestimmung des Proteid-Ammoniaks (L. W. Winkler, Zsch. anal. Ch. 1902, 290). Es handelt sich bei diesen Bestimmungen wohlverstanden nicht darum, die absolute Menge der im Wasser vorhandenen stickstoffhaltigen organischen Stoffe zu bestimmen — einen solchen Rückschluß erlauben diese Verfahren nicht — aber die hierbei gewonnenen Resultate können gar wohl als Index für die stickstoffhaltigen organischen Substanzen dienen. — Im folgenden sollen beide Verfahren eingehender beschrieben werden:

Albuminoid-Ammoniak. Man verbindet die Bestimmung des albuminoiden Ammoniaks zweckmäßig mit der Bestimmung des im Wasser vorhandenen, fertig gebildeten (anorganischen) Ammoniaks durch Destillation nach Miller. Man braucht außer den Reagentien, die zur Bestimmung des fertiggebildeten Ammoniaks bereits angegeben wurden, noch eine alkalische Kaliummanganatlösung, welche nach folgender Vorschrift bereitet wird:

100 g reines, käufliches Kaliumhydroxyd und 4 g krystallisiertes Kaliumpermanganat werden in $^1/_2$ Liter destillierten Wassers gelöst und die Lösung in einer großen Erlenmeyerschen Kochflasche $^1/_4$ Stunde lang lebhaft gekocht. Etwa vorhandene Spuren von Ammoniak oder stickstoffhaltigen organischen Substanzen werden dadurch ausgetrieben bezw. zerstört. Man läßt nun die konzentrierte Flüssigkeit an einem

[1]) J. Alfred Wanklyn and Ern. Th. Chapman, Water-Analysis, London (Deutsch von H. Borckert); Tiemann-Gärtner, Untersuchung der Wässer, IV. Aufl., S. 263.

ammoniakfreien Orte erkalten, füllt mit ammoniakfreiem destillierten Wasser zu $^1/_2$ Liter auf und bewahrt die Lösung in einer Flasche mit gut schließendem Glasstöpsel auf. Die so erhaltene Lösung enthält neben Kaliumpermanganat auch etwas Kaliummanganat.

Zur Ausführung der Bestimmung wird eine etwas über 1 Liter fassende tubulierte Retorte, deren Tubus mit eingeschliffenem Glasstöpsel verschließbar ist, derart mit einem Kühler verbunden, daß der Retortenhals etwas schräg nach aufwärts, der Kühler aber schräg nach abwärts gerichtet ist. Hierdurch wird ein etwaiges Überspritzen der Flüssigkeit beim Destillieren vermieden. Der Retortenhals ist am Ende im stumpfen Winkel abwärts gebogen und derart verjüngt, daß er gerade so weit ist, als das Kühlrohr des Kühlers. Der Retortenhals wird mit dem Kühlrohr durch ein Stückchen ausgekochten schwarzen Kautschukschlauch verbunden. Beim Verbinden achte man darauf, daß das Ende des Retortenhalses an dem Kühlrohr anliege, so daß der Dampf mit dem Kautschuk möglichst wenig in Berührung komme. Man läßt nun 500 ccm des zu prüfenden Wassers durch den Tubus in die Retorte fließen. Sollte das Wasser saure Beschaffenheit haben, so müßte ihm etwas frischgeglühtes Natriumkarbonat zugesetzt werden, um das präformierte Ammoniak frei zu machen. Für gewöhnlich ist ein solcher Zusatz nicht nötig, da die Trink- und Brauchwässer in der Regel kohlensaure alkalische Erden enthalten. Man destilliert nun so schnell als möglich, indem man die Retorte direkt (anfangs vorsichtig), oder über einem passenden Baboschen Blech mit der Flamme eines Dreibrenners erhitzt. Das Destillat wird in 2 Fraktionen von 100 zu 100 ccm in Medizinflaschen aufgefangen und, sobald die zweite Flasche vollgelaufen ist, die Destillation für einige Augenblicke unterbrochen. Die 2 Flaschen enthalten die gesamte Menge des fertiggebildeten Ammoniaks, welches in den zum Versuche angewandten 500 ccm Wasser vorhanden war; es kann nach dem schon beschriebenen kolorimetrischen Verfahren mit Nesslerschem Reagens bestimmt werden.

Man läßt nun etwas abkühlen, entfernt von der Retorte den Glasstöpsel und gießt unter gelindem Umschütteln der Retorte durch einen sorgfältig gereinigten Glastrichter 50 ccm der stark alkalischen Kaliummanganatlösung in die Flüssigkeit. Hierauf schließt man die Retorte wieder, setzt die Destillation fort und fängt je 100 ccm in 2 Flaschen auf. Dieses Destillat enthält nun das aus den stickstoffhaltigen organischen Substanzen gebildete Ammoniak, das ebenfalls kolorimetrisch mit Hilfe von Nesslers Reagens bestimmt wird.

Proteid-Ammoniak. Zur Bestimmung des Proteid-Ammoniaks in natürlichen Wässern sind folgende Lösungen notwendig (Zsch. anal. Chem. 1902, 295).

1. Kaliumpersulfatlösung. Von reinem, namentlich von Ammoniumpersulfat freiem, zu Pulver zerriebenem Kaliumpersulfat wird 1 g in Wasser auf 100 ccm gelöst. — Das käufliche Kaliumpersulfat ist meist mit bedeutenderen Mengen Ammoniumpersulfat verunreinigt und deshalb erst einer Reinigung zu unterziehen. Zu diesem Zwecke werden 15 g des Präparates zu Pulver zerrieben und sodann unter Hinzufügung von 1,5 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm warmen (50—60°) Wassers gelöst. Die Lösung wird durch einen kleinen Wattebausch geseiht und auf einige Stunden an einen kühlen Ort gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden in einem Glastrichter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. — Die Kaliumpersulfatlösung ist nicht für längere Zeit haltbar, und ist demnach eine größere Menge derselben nicht vorrätig zu halten. Die frische Lösung ist neutral und wird von Baryumchlorid nicht getrübt; die veränderte, Kaliumhydrosulfat enthaltende ist von saurer Reaktion und Baryumchlorid erzeugt in ihr einen Niederschlag.

2. Annähernd $^1/_5$ Normalschwefelsäure. 6 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure werden mit Wasser auf 1000 ccm verdünnt.

Die zur Bestimmung des abgespaltenen Ammoniaks zu benutzenden Reagentien sind dieselben, wie die zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes der natürlichen Wässer empfohlenen.

Die Proteid-Ammoniakbestimmung selbst wird in folgender Weise vorgenommen:

In eine Kochflasche von ca. 200 ccm werden von dem zu untersuchenden Wasser 100 ccm gemessen, jedoch die Flasche vorerst mit demselben ausgespült; sodann wird die Wasserprobe mit 5 ccm $^1/_5$ N.-Schwefelsäure und ebensoviel Kaliumpersulfatlösung versetzt (sollte die Flüssigkeit nicht sauer reagieren, so werden noch 5 ccm $^1/_5$ N.-Schwefelsäure zugegeben). Die Flasche wird möglichst tief auf ein Wasserbad gesetzt, in welchem sich das Wasser in heftigem Sieden befindet, so daß der Wasserdampf den ganzen unteren Teil der Flasche direkt bestreicht. Damit keine merkbare Verdampfung der Flüssigkeit stattfinde, wird die Kochflasche mit einem kleinen Becherglas bedeckt gehalten. Die Kochflasche verbleibt im Dampfbade im ganzen 15 Minuten, dann wird sie mittels darauf strömenden Wassers vollständig abgekühlt. Die Flüssigkeit wird sodann in eine Flasche aus geschliffenem Glase von ca. 150 ccm Inhalt oder in einen Glaszylinder von ca. 4 cm Durchmesser und 20 cm Höhe geschüttet und schließlich tropfenweise unter Umschwenken mit 5 ccm gemischtem Reagens (s. Bestimmung des Ammoniaks, S. 803) gemengt. In eine ganz gleiche Flasche, resp. einen Glaszylinder, werden ebenfalls 100 ccm des zu untersuchenden Wassers geschüttet und sodann dasselbe zuerst mit 5 (10) ccm $^1/_5$ N.-Schwefelsäure,

sodann tropfenweise mit 5 ccm gemischtem Reagens und auch noch mit 5 ccm Kaliumpersulfatlösung gemengt. Letztere Flüssigkeit ist weniger, die erstere stärker gelb gefärbt. Um die Menge des Proteid-Ammoniaks zu erfahren, wird jetzt zur schwächer gefärbten Flüssigkeit soviel Ammoniumchloridlösung (1 ccm = 0,1 mg H_3N) hinzugeträufelt, bis derselbe Farbenton erreicht ist. So viele Kubikzentimeter Ammoniumchloridlösung verbraucht wurden, eben soviel Milligramme beträgt die Menge des Proteid-Ammoniaks, bezogen auf 1000 ccm des zu untersuchenden Wassers.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß das Versetzen der Vergleichsflüssigkeit mit Schwefelsäure und Persulfatlösung nicht umgangen werden darf, da sonst das in den Reagentien fast immer, wenn auch nur in Spuren enthaltene Ammoniak bedeutende Fehler verursacht, welche vollständig eliminiert werden, wenn man den angegebenen Arbeitsmodus einhält. Selbstverständlich wird auf diese Weise das im Wasser enthaltene Proteid-Ammoniak unabhängig von dem im untersuchten Wasser eventuell enthaltenen Ammoniak bestimmt, da doch als Vergleichsflüssigkeit dasselbe Wasser verwendet wurde.

Die Proteid-Ammoniakbestimmung kann besonders bei der Untersuchung von Trinkwasser angewendet werden.

Für stark trübes Schmutzwasser und gefärbte Wässer ist die Albuminoid-Ammoniakbestimmung geeigneter. Mit filtriertem (und nötigenfalls verdünntem) Wasser kann zwar in den meisten Fällen die Proteid-Ammoniakbestimmung ausgeführt werden, jedoch beziehen sich dann die gefundenen Werte nur auf die gelösten, stickstoffhaltigen Substauzen, da die schwebenden durch das Filtrieren entfernt wurden.

Mit der Proteid-Ammoniakbestimmung können im Wasser die geringsten Mengen animalischer Stoffe sicher nachgewiesen werden. Gelangen z. B. zu 1 cbm Wasser 10 ccm Harn, so wird man auch noch nach einigen Wochen im Liter ca. 0,1 mg Proteid-Ammoniak finden.

Eisen.

Das Eisen ist gewöhnlich als Ferrohydrokarbonat im Wasser gelöst; beim Stehen an der Luft setzt es sich als unlösliches braunrotes Ferrihydroxyd ab. Man hat deshalb bei der Prüfung eines Wassers auf Eisen zunächst zu beobachten, ob sich das letztere nicht schon in Form von Flocken abgeschieden hat. Im letzteren Falle wird man den gelbbraunen Bodensatz auf einem Filter sammeln, mit heißer, eisenfreier Salzsäure digerieren und nach dem Verdünnen mit Kaliumferrocyanid (Blaufärbung) oder Ammoniumrhodanat (Rotfärbung) auf Eisen prüfen.

Ist das Eisen im Wasser noch gelöst enthalten, so geschieht der qualitative Nachweis desselben am besten durch die Zugabe von einigen ccm Schwefelwasserstoffwasser und 1—2 Tropfen Ammoniak zu 100 ccm Wasser. Enthalten diese 100 ccm Wasser 0,1 mg Ferro-Eisen, so färbt sich die Flüssigkeit kräftig braun; die Reaktion ist aber auch noch wahrnehmbar, wenn 100 ccm Wasser nur 0,01 mg Eisen enthalten. Um sicher zu gehen, daß nicht etwa vorhandene Blei- oder Kupferspuren die Reaktion verursachen, versetzt man die braune Flüssigkeit mit Essigsäure bis zur sauren Reaktion; verschwindet die Farbe, so ist Eisen sicher nachgewiesen, im entgegengesetzten Falle wäre Blei oder Kupfer zugegen. — Auf Ferri-Eisen ist Ammoniumsulfid bedeutend weniger empfindlich. Eine stark verdünnte Ferro- oder Ferri-Salzlösung wird von wenig Ammoniumsulfid, wenn gleichzeitig viel Ammoniak hinzugefügt wird, bläulichgrün gefärbt.

Zur quantitativen Bestimmung des Eisens bedient man sich, je nachdem bemerkbarere Mengen oder nur Spuren vorhanden sind, entweder des titrimetrischen Verfahrens oder der kolorimetrischen Methoden.

Um Eisen titrimetrisch zu bestimmen, wird eine größere Menge, 500—1000 ccm Wasser unter Hinzufügung von einigen ccm Salzsäure und 0,1—0,2 g Kaliumchlorat in einer Glasschale zur Trockne verdampft. Das Hinzufügen von Kaliumchlorat bezweckt, die organischen Substanzen zu zerstören. Wenn aus dem zu untersuchenden Wasser nach längerem Stehen sich das Eisen abgeschieden hätte, so wird zur Untersuchung die ganze Flasche Wasser verwendet. Das Volumen des Wassers bestimmt man durch nachträgliches Kalibrieren der Flasche. Die Flasche ist einige Male mit warmer Salzsäure auszuspülen, daß die an der Flaschenwandung haftenden Eisenverbindungen nicht vernachlässigt werden. Der in der Glasschale verbliebene Rückstand wird mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure einige Zeit hindurch am Dampfbade erwärmt, sodann die Flüssigkeit vom ungelösten Gips, Kieselsäure etc. abfiltriert, und das Ungelöste mit 10—20 ccm heißem dest. Wasser ausgewaschen. Das in Lösung befindliche Eisen wird nun auf bekannte Weise mit eisenfreiem Zink oder Magnesium reduziert und mit $^1/_{100}$ normaler Kaliumpermanganatlösung titrimetrisch bestimmt (vgl. S. 384).

In den meisten Fällen dürften wohl die kolorimetrischen Methoden vorzuziehen sein.

Wünscht man das Eisen auf Grund der Stärke der Farbenreaktion, welche in geringe Mengen Ferri-Eisen enthaltenden Lösungen durch Kaliumferrocyanid oder Ammoniumrhodanat hervorgebracht werden, zu bestimmen, so muß man selbstverständlich das Ferro-Eisen vorerst durch Oxydation in Ferri-Eisen verwandeln. Dies geschieht mit Salzsäure und Kaliumchlorat, wie oben angegeben, jedoch löst man den

Rückstand in diesem Falle unter Anwendung von einigen Tropfen Salzsäure in destilliertem Wasser auf 100 ccm. Sodann vergleicht man die Farbennuance, welcher durch Zusatz von Kaliumferrocyanid oder Ammoniumrhodanat in dieser Flüssigkeit entsteht, mit jenen Farbentönen, welche durch eines der genannten Reagentien in gleichen Mengen dest. Wassers entstanden sind, denen man genau gekannte, abgestufte, kleine Mengen von Ferri-Eisen hinzugefügt hat (vgl. Tiemann-Gärtners Handbuch, IV. Aufl., S. 80 ff., ferner im vorliegenden Werke S. 385 ff.).

Ist die Möglichkeit gegeben, so bestimmt man die Menge des Eisens an Ort und Stelle mit frisch geschöpftem Wasser. In diesem Falle kann das Verfahren dadurch vereinfacht werden, daß man sich die Umwandlung in Ferri-Eisen erspart und dementsprechend die kolorimetrische Bestimmung unter Anwendung von Schwefelammonium vornimmt (Zsch. anal. Ch. 1902, 550). Dieses Verfahren dürfte sich also besonders bei fortlaufenden Wasseruntersuchungen, z. B. bei Enteisenungs-Anlagen, bewähren.

Als Meßflüssigkeit benutzt man eine Ferro-Salzlösung von bekanntem Eisengehalte: Man löst 0,700 g Mohrsches Salz unter Hinzufügung von 1 ccm verdünnter Schwefelsäure in Schwefelwasserstoffwasser auf 1000 ccm; 1 ccm = 0,1 mg Fe. Die Lösung ist nur so lange brauchbar, als sie noch nach Schwefelwasserstoff riecht. Eben deshalb muß sie gut verschlossen aufbewahrt werden. Es empfiehlt sich, die Lösung in kleine Medizinflaschen zu verteilen, die Fläschchen mit gesunden Korkstopfen zu verschließen und hierauf den Kopf der Flaschen in geschmolzenes Paraffin zu tauchen. Auf diese Weise läßt sich die Lösung jahrelang unverdorben aufbewahren. Aber auch eine verdorbene Lösung kann wieder brauchbar gemacht werden, wenn man sie mit Schwefelwasserstoff sättigt.

Die Bestimmung des Ferro-Eisens durch Farbenvergleich führt man mit frisch geschöpftem Wasser möglichst an Ort und Stelle auf folgende Weise aus:

Von dem zu untersuchenden Wasser werden 100 ccm in einen farblosen Glaszylinder von etwa 4 cm Durchmesser und 20 cm Höhe gebracht, hierauf 5 ccm Schwefelwasserstoffwasser und 1—2 Tropfen Ammoniak hinzugefügt. In einen anderen, eben solchen Zylinder werden 100 ccm destilliertes Wasser und ebenfalls 5 ccm Schwefelwasserstoffwasser und 1—2 Tropfen Ammoniak gegeben, sodann zu dieser Flüssigkeit unter Umschwenken tropfenweise so viel von der Ferrosalzlösung zugesetzt, bis die Farbe beider Flüssigkeiten annähernd gleich dunkel ist. Der Farbenvergleich kann jetzt noch nicht richtig vorgenommen werden, da erstere Flüssigkeit braun, letztere jedoch mehr bläulich-schwarz gefärbt ist. Deshalb fügt man zu letzterer 2—3 Tropfen verdünnter Salzsäure

und nach dem Entfärben einige Tropfen Ammoniak, worauf sich auch diese Flüssigkeit braun färbt. Jetzt wird die noch nötige Menge Ferrosalzlösung hinzugeträufelt, bis beide Flüssigkeiten gleich gefärbt sind. Endlich werden beide Flüssigkeiten durch einige Tropfen Salzsäure entfärbt, sodann die Reaktion durch Ammoniak wieder hervorgerufen; ist die Farbe der Flüssigkeiten auch jetzt ganz gleich, so ist die Bestimmung beendigt. So viele Kubikzentimeter Ferrosalzlösung verbraucht wurden, eben so viele Milligramme Ferro-Eisen enthält das untersuchte Wasser im Liter.

Das angegebene Verfahren führt nur dann zu genauen Resultaten, wenn das zu untersuchende Wasser im Liter 0,3—1,5 mg Ferro-Eisen enthält; ist die Menge des Eisens geringer als 0,3 mg, so führt man den Farbenvergleich in höheren und auch etwas weiteren Zylindern mit 500 ccm Wasser aus. Ist der Eisengehalt im Liter höher als 1,5 mg, so wird eine abgemessene, mit einigen Kubikzentimetern Schwefelwasserstoffwasser versetzte, und dadurch für gewöhnlich dunkelgefärbte Wasserprobe entsprechend verdünnt.

Wenn man die Bestimmung des Eisens nach dieser Methode im Laboratorium vornehmen will, so konserviert man das Ferro-Eisen dadurch, daß man die Wasserprobe im Sammelgefäße mit einigen Tropfen Salzsäure ansäuert und mit 10 Proz. Schwefelwasserstoffwasser versetzt. So lange das Wasser noch nach Schwefelwasserstoff riecht, ist eine Umwandlung in Ferri-Eisen ausgeschlossen. Die kolorimetrische Bestimmung wird in diesem Falle selbstverständlich statt mit 100 ccm, mit 110 ccm Wasser ausgeführt. Enthält das zu untersuchende Wasser auch Blei, so versetzt man die Wasserprobe auch mit der angegebenen Menge Salzsäure und Schwefelwasserstoffwasser, führt aber die Bestimmung erst Tags darauf aus, nachdem sich also das Bleisulfid mit dem gleichzeitig sich abscheidenden Schwefel zu Boden gesetzt hat. Die klare Flüssigkeit wird vom Bodensatze einfach abgegossen.

Es könnte auch unsere Aufgabe sein, zu bestimmen, wie groß die Menge des Eisens im gelösten und wie groß sie im suspendierten Zustande ist. Um nur das gelöste Eisen zu bestimmen, versetzt man das zu untersuchende Wasser, ohne dasselbe anzusäuern, pro Liter mit 50 ccm Schwefelwasserstoffwasser, und filtriert die braune Flüssigkeit durch Papier. Das entstehende Ferrosulfid ist nämlich in der Flüssigkeit anfänglich im kolloidalen Zustande, so daß merkliche Mengen beim Filtrieren nicht zurückgehalten werden. Vom Filtrate benutzt man dann 105 ccm zur kolorimetrischen Probe. Bestimmt man ferner die Gesamtmenge des Eisens im Wasser, so ergibt die Differenz die in den unlöslichen Verbindungen enthaltene Eisenmenge.

Mit dem angegebenen Verfahren kann auch der Gesamteisengehalt des Wassers bestimmt werden, jedoch muß zuvor mit Schwefel-

wasserstoff das Ferri-Eisen zu Ferro-Eisen reduziert werden: Von dem zu untersuchenden Wasser werden, je nach dem Eisengehalte, 10 bis 500 ccm mit einigen ccm Salzsäure und 0,1 g Kaliumchlorat in einer Glasschale zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit einigen Tropfen Salzsäure und ca. 10 ccm Wasser am Dampfbade einige Minuten lang erwärmt, dann wird der noch warmen Flüssigkeit ca. 5 ccm Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt und sie nach dem Erkalten durch ein kleines Filter geseiht, endlich mit so viel destilliertem Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat 100 ccm beträgt. Im Filtrat wird das Eisen in oben beschriebener Weise bestimmt. Das Filtrat opalisiert zwar etwas vom fein zerteilten Schwefel, was aber nicht im geringsten stört, da beim Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser und Ammoniak der Schwefel sich im gebildeten Schwefelammonium löst.

Ist das Wasser gefärbt, so verfährt man auch, wie eben beschrieben wurde, wobei die färbenden Substanzen durch das sich entwickelnde Chlor zerstört werden.

Blei.

Das Blei kann aus dem Material der Leitungsröhren unter gewissen Umständen in kleinen, aber in hygienischer Beziehung nicht indifferenten Mengen ins Leitungswasser geraten. Das Blei ist im Wasser als Bleihydrokarbonat gelöst. Beim Stehen an der Luft, ebenso beim Kochen wird das Blei mit dem sich abscheidenden Calciumkarbonat mit abgeschieden.

Wenn es sich um den qualitativen Nachweis von Blei handelt, so schüttet man 100 ccm des zu untersuchenden Wassers in ein Becherglas, versetzt dasselbe bis zur sauren Reaktion mit Essigsäure, endlich mit einigen ccm Schwefelwasserstoffwasser; enthält das Wasser im Liter auch nur einige Zehntel Milligramme Blei, so färbt sich die Flüssigkeit bereits bräunlich-gelb. Eisen ist nicht störend, da es in saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff nicht reagiert.

Enthält das zu untersuchende Wasser im Liter 0,1 mg oder weniger Blei, so muß das Blei erst angereichert werden. G. Frerichs (Apoth.-Ztg. 1902, 884) hat nämlich die besonders wichtige Beobachtung gemacht, daß, wenn man bleihaltiges Wasser durch reine Watte seiht, das Blei von dieser vollständig zurückgehalten, also das Wasser entbleit wird. Diese Eigenschaft der Watte kann also dazu benutzt werden, um die kleinsten Mengen Blei im Wasser qualitativ nachzuweisen und auch quantitativ zu bestimmen. Um äußerst geringe Mengen Blei auf diesem Wege nachzuweisen, kann folgender Weg eingeschlagen werden:

Man drückt in einen Glastrichter einen 0,5—1 g schweren Verbandwattebausch und befeuchtet ihn mit destilliertem Wasser, damit er an dem Trichter anhafte. Vom zu untersuchenden Wasser wird nun ca. 1 l durch den Wattebausch geseiht. Um das zurückgehaltene Blei wieder in Lösung zu bekommen, wird der Wattebausch mit angesäuertem Wasser ausgewaschen. Man versetzt nämlich 10 ccm dest. Wasser mit 1 ccm verdünnter Essigsäure, erhitzt bis zum Kochen und schüttet die heiße Flüssigkeit kubikzentimeterweise auf den Wattebausch. Durch die saure Flüssigkeit wird das Blei der Watte vollständig entzogen, so daß das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser selbst dann noch eine kräftige Reaktion gibt, wenn auch nur Spuren von Blei zugegen waren, da auf diese Weise das Blei in der Lösung fast hundertfach angereichert wurde. Um sicher zu sein, daß die Reaktion nicht etwa durch Kupfer verursacht wurde, wiederholt man das Verfahren, versetzt jedoch die essigsaure Lösung nicht mit Schwefelwasserstoff, sondern fügt Ammoniak im Überschusse hinzu. Die Flüssigkeit wird nach dem Erwärmen filtriert, um event. gegenwärtiges Eisen zu entfernen. Das Filtrat wird in einer ganz kleinen Glasschale zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit einem Tropfen Salzsäure in einigen Tropfen Wasser gelöst und mit Kaliumferrocyanid auf Kupfer reagiert.

Die quantitative Bestimmung des Bleis wird ebenfalls auf Grund der Reaktion mit Schwefelwasserstoff kolorimetrisch ausgeführt. Als Meßflüssigkeit dient eine Bleilösung, die im ccm $^1/_{10}$ mg Blei enthält. Zur Darstellung dieser Lösung werden von zu Pulver zerriebenem, getrocknetem Bleinitrat 0,16 g in dest. Wasser auf 1000 ccm gelöst. Von dieser Bleilösung werden nun je nach Stärke der Farbe, die man bei der qualitativen Prüfung beobachtet hat, 0,5, 1,0, 1,5 oder 1,5, 2,0, 2,5 ccm in farblosen Bechergläsern mit bleifreiem Wasser auf 100 ccm verdünnt und mit 1 ccm verdünnter Essigsäure angesäuert. In ein ähnliches Becherglas werden 100 ccm vom zu untersuchenden Wasser gemessen und dieses ebenfalls mit 1 ccm Essigsäure versetzt. Nun werden allen Wasserproben je 10 ccm Schwefelwasserstoffwasser zugefügt und die Farben verglichen, wodurch der Bleigehalt des Wassers gefunden wird. Ist im Wasser das Blei nur in Spuren enthalten, so wird das Blei ebenfalls erst angereichert. Um sicher vorzugehen, seiht man die 1000 ccm zu untersuchenden Wassers wiederholte Male durch den Wattebausch. Nach Lösen des Bleis in essigsäurehaltigem heißen Wasser wird mit bleifreiem Wasser nachgewaschen, bis die Flüssigkeit 100 ccm beträgt und dann die kolorimetrische Bleibestimmung mit dieser zehnfach konzentrierten Lösung vorgenommen.

Wäre das Wasser gefärbt, so muß es vor der Vornahme der kolorimetrischen Bleibestimmung entfärbt werden. Man säuert 100 ccm

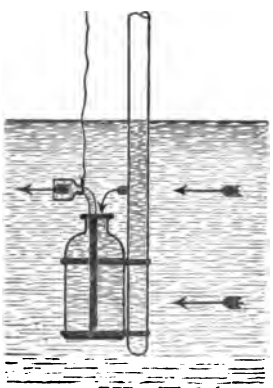
Wasser mit einigen Tropfen Salzsäure an und fügt einige ccm Chlorwasser zu. Die Flüssigkeit wird in einer Erlenmeyerschen Kochflasche so lange gekocht, bis das überschüssige Chlor vertrieben ist. Die erkaltete Flüssigkeit wird bis zur eben bemerkbaren alkalischen Reaktion mit Ammoniak versetzt, auf 100 ccm verdünnt, 1 ccm verdünnte Essigsäure zugefügt, endlich die kolorimetrische Bestimmung, wie oben beschrieben, ausgeführt.

Bestimmung der gelösten Gase.

Fast jedes natürliche Wasser enthält gasförmige Kohlensäure, ferner Luft, also Stickstoff- und Sauerstoffgas gelöst. Grundwässer enthalten zuweilen in geringer Menge Schwefelwasserstoff. Methan kommt in gewöhnlichen natürlichen Wässern nur ausnahmsweise und in geringer Menge vor; manches artesische Wasser dagegen ist mit Methan übersättigt, so daß aus dem Brunnen mit dem Wasser auch gleichzeitig Methan ausströmt.

Es ist besonders zu betonen, daß sich auf den Gasgehalt der natürlichen Wässer nur dann richtig schließen läßt, wenn man das Wasser sogleich in der zur Bestimmung dienenden Flasche auffängt, ferner dafür Sorge trägt, daß das anfänglich in die Flasche gelangte, mit Luft in Berührung gewesene Wasser nicht darin verbleibt. Bei der Untersuchung von Leitungswasser gestaltet sich die Sache am einfachsten, indem man das Wasser durch eine bis zum Boden reichende dünne Glasröhre einige Minuten durch die Flasche strömen läßt. Zur Untersuchung des Wassers eines Saugbrunnens wird vorerst ca. 10 Minuten lang Wasser geschöpft, sodann die Ausflußröhre mit einem Kautschukstöpsel verschlossen, in dessen Bohrung gleichfalls eine bis zum Boden der Flasche reichende Glasröhre gesteckt wird. Hierauf wird noch wenigstens fünf Minuten hindurch Wasser gepumpt, so daß sich das Wasser in der Flasche sicher erneuerte. Zur Untersuchung von fließendem Wasser wird in die an einer Stange befestigte Flasche eine etwas weitere, gebogene Glasröhre gesetzt und darauf die Flasche bis zur gewünschten Tiefe in das Wasser gesenkt (Fig. 168); nach einer Viertelstunde kann mit Sicherheit angenommen werden, daß sich das Wasser in der Flasche erneuert hat. Die Flasche wird erst nach dem Entfernen der Glasröhre aus dem Wasser gehoben. Um stehendes Wasser zu sammeln, wird in die an der Stange

Fig. 168.



befestigte Flasche ein dünnes Bleirohr oder ein Asphaltkautschukrohr, welchem eine kurze Glasröhre angesetzt ist, gesteckt und so zur gewünschten Tiefe untergetaucht. Die Röhre wird mit einer kleinen Handpumpe verbunden und etwa zehnmal so viel Wasser gepumpt, als das Volum der Flasche beträgt. Die größte Genauigkeit wird dadurch erreicht, daß man am Halse der Flasche einen federnden Deckel anbringt, so daß nach dem Entfernen der Röhre die Flasche durch Zuklappen des Deckels automatisch abgeschlossen wird. Ist die Möglichkeit vorhanden, so bestimmt man den Gasgehalt an Ort und Stelle. Ist dies nicht ausführbar, so verwendet man zum Sammeln des Wassers Flaschen mit Glasstöpseln; beim Verschluß der Flasche ist darauf zu achten, daß keine Luftblasen darin verbleiben; ferner wird der Stöpsel vor dem Transport mit einer dünnen Gummiplatte verbunden (Zsch. anal. Ch. 1901, 532).

Als Sammelgefäße eignen sich auch sehr gut Glasflaschen, welche mit Glasstöpsel und übergreifender Glaskappe, beide gut eingeschliffen, versehen sind[1]). Nachdem die Flasche auf angegebene Weise gefüllt wurde, wird auch die Glaskappe mit Wasser gefüllt und auf die Flasche gestülpt.

Die Bestimmung der freien Kohlensäure wurde schon S. 797 erörtert; die Bestimmungsmethoden der übrigen gelösten Gase, namentlich des Stickstoffs, Sauerstoffs und Methans, ferner des Schwefelwasserstoffs werden hier behandelt werden.

Stickstoff, Sauerstoff, Methan.

Die Bestimmung des in den natürlichen Wässern gelösten Sauerstoffs und atmosphärischen Stickstoffs[2]) kann auf leichte Weise dadurch ausgeführt werden, daß man die gelösten Gase durch im Wasser selbst entwickeltes Kohlendioxyd austreibt und sie über Natronlauge sammelt (Zsch. anal. Ch. 1901, 523). Die Menge des Sauerstoffgases erfährt man am genauesten durch jodometrische Bestimmung (s. w. unten). Im ausgetriebenen Gasgemenge bestimmt man das Sauerstoffgas am einfachsten durch Absorption mit alkalischer Pyrogallollösung. Der im Wasser gelöste Sauerstoff und Stickstoff wird mit Kohlendioxyd auf folgende Weise ausgetrieben:

In einen Meßkolben von $^1/_2$ l Inhalt, dessen Volum bis zum Glasstöpsel bestimmt wurde (oder auch in eine gewöhnliche Halbliterflasche) streut man 10 g grobkörnigen, vom feinen Staube durch Sieben gereinigten Calcit. Auf den Calcit wird nun wenig mit Salzsäure ange-

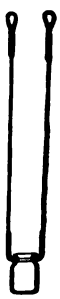
[1]) Farnsteiner-Buttenberg-Korn, Leitfaden für die chemische Untersuchung von Abwasser, S. 34.

[2]) Unter atmosphärischem Stickstoff verstehen wir den aus Luft dargestellten, Argon etc. enthaltenden Stickstoff.

säuertes Wasser gegossen; nach 1—2 Minuten anhaltender Gasentwicklung wird die Flüssigkeit vom Calcit abgegossen. Zweck dieses Vorgehens ist einzig der, den Calcit gleichmäßig zu befeuchten. Das zu untersuchende Wasser wird nun auf geeignete Weise längere Zeit durch den Meßkolben geleitet, bis es sich jedenfalls im Meßkolben erneuert hat. Dem im ganz vollen Kolben enthaltenen Wasser werden nun mit einer Pipette 20 ccm rauchende Salzsäure (spez. Gew. 1,18—1,19) rasch zugesetzt. Die Salzsäure wird nicht auf den Boden, sondern in den Hals des Kolbens einfließen gelassen. Verfährt man so, dann beginnt die Gasentwicklung nicht sogleich, so daß Zeit bleibt, den schon mit einer dickwandigen, engen Gasleitungsröhre adjustierten Kautschukstöpsel in den Hals des Kolbens einzusetzen, sowie auch die mit 20 proz. Natronlauge gefüllte, ca. 40 cm lange und 1 cm weite Meßröhre auf das Ende des Gasleitungsrohres zu stellen (Fig. 169). Das in sehr kleinen Bläschen sich entwickelnde Kohlendioxydgas reißt die in der Flüssigkeit gelösten Gase mit sich und überträgt sie auf diese Weise in die Meßröhre. Nach 15—20 Minuten ist die Operation beendet. Um die Absorption des Kohlendioxydes zu sichern, öffnet man zeitweilig auf kurze Zeit den Hahn der Meßröhre, damit in dieselbe aus der daran befestigten Trichterröhre etwas frische Lauge einfließen kann.

Fig. 169.

Fig. 170.



Um die Menge des Gases möglichst einfach bestimmen zu können, wird fürs erste mit einem an Draht gebundenen Fläschchen (Fig. 170) die Meßröhre aus der Lauge gehoben und für einige Minuten in ein Becherglas mit destilliertem Wasser gestellt, damit die schwere Flüssigkeit möglichst ausfließt. Sodann stellt man die Meßröhre, wieder unter Anwendung des Fläschchens, in einen Glaszylinder von genügender Höhe. In den Glaszylinder wird so viel Wasser geschüttet, daß es 1—2 mm höher steht als im Meßrohre. Die Meßröhre erhält einen Deckel aus Pappe, durch welchen auch ein Thermometer eingeführt wird (Fig. 171). Nach ca. 20 Minuten wird das Volum des Gases und der Thermometer- und Barometerstand abgelesen und auf Normal-Volum reduziert.

In dem auf diese Weise gefundenen Gesamtvolum Sauerstoff und Stickstoff wird der Sauerstoff nach den bekannten Methoden der Gasanalyse bestimmt (S. 216 ff.). (Vgl. auch Zsch. analyt. Chem. 1901 S. 529.)

Auf den Luftgehalt der konzentrierten Salzsäure braucht man bei gewöhnlichen Bestimmungen keine Rücksicht zu nehmen; ebenso kann auch das Volum des Calcits vernachlässigt werden. Bei genaueren Messungen sind auch diese in Betracht zu ziehen. Die 10 g Calcit haben ein Volum von 3,6 ccm. Aus 1000 ccm bei gewöhnlicher Temperatur mit Luft gesättigter, 38 proz. Salzsäure wurden durch Auskochen 9,58 ccm Stickstoff und 4,17 ccm Sauerstoffgas erhalten, so daß die den 20 ccm Salzsäure entsprechende Korrektion 0,192 ccm Stickstoff und 0,083 ccm Sauerstoff beträgt.

Enthält das Wasser größere Mengen Methan, so ist das nach Absorption des Sauerstoffs in der Meßröhre verbliebene Gas entzündlich. Kleinere Mengen Methan lassen sich nur gasanalytisch nachweisen. Um das Methan quantitativ zu bestimmen, treibt man das im Wasser gelöste Gas aus anderen 500 ccm in angegebener Weise mit Kohlendioxyd aus und leitet das Methan mit sich führende Kohlendioxyd in einen kleinen, mit Quecksilber gefüllten Gasometer, in dem sich zur Absorption des Kohlendioxydes auch 25 ccm 50 proz. Kalilauge befindet. Das erhaltene Gas wird dann eudiometrisch untersucht.

Fig. 171.

Soll im Wasser nur der gelöste Sauerstoff bestimmt werden, so eignet sich hierzu besonders L. W. Winklers jodometrische Methode (Berl. Ber. **21**, 2843; **22**, 1764). Das Wesen der Methode besteht im folgenden:

Man oxydiert durch den in einer gemessenen Menge Wasser gelösten Sauerstoff überschüssiges Manganohydroxyd in Gegenwart von Alkali zu Manganihydroxyd. Hernach gibt man zur Flüssigkeit Kaliumjodid und Salzsäure, wobei sich eine dem gelösten Sauerstoff äquivalente Menge Jod ausscheidet. Dieses titriert man mit Natriumthiosulfatlösung, woraus sich die Sauerstoffmenge berechnen läßt.

Zur Bestimmung des gelösten Sauerstoffs sind folgende Lösungen nötig:

1. Manganochloridlösung. Man löst 40 g reines krystallisiertes Manganochlorid, $MnCl_2 . 4H_2O$, in Wasser auf 100 ccm. Das Manganochlorid sei nicht mit Eisen verunreinigt; aus einer angesäuerten Kaliumjodidlösung scheide es höchstens Spuren von Jod aus.

2. Konzentrierte Natronlauge. Von reinstem käuflichen, namentlich nitritfreien Natriumhydroxyd wird 1 Teil in 2 Teile Wasser gelöst. In einem Teil der Lauge löst man ca. 10 Proz. Kaliumjodid. Eine verdünnte, mit Salzsäure angesäuerte Probe der kalium-

jodidhaltigen Natronlauge bläue Stärkelösung nicht sogleich; auch enthalte sie wenig Karbonat.

Die Bestimmungen führt man in starkwandigen, mit gut eingeschliffenen Glasstöpseln versehenen, ungefähr 250 ccm fassenden Flaschen aus, deren Inhalt man genau bestimmt hat. Die Flasche füllt man vollständig mit dem zu untersuchenden Wasser an; dieses einfach in die Flasche zu gießen, kann nur in dem Falle erlaubt werden, wenn das Wasser mit Luft gesättigt ist, andernfalls hat man das Wasser so lange durch die Flasche zu leiten, bis eine vollständige Erneuerung desselben anzunehmen ist. Die Reagentien sind sogleich in die Flasche einzuführen. Man benutzt hierzu mit langen engen Stielen versehene Pipetten von 1 ccm Inhalt, welche man in das Wasser bis nahe an den Boden des Gefäßes einsenkt. Vorerst trägt man einen ccm von der kaliumjodidhaltigen Natronlauge ein, hernach einen von der Manganosalzlösung. Man verschließt die Flasche mit der Vorsicht, daß keine Luftblasen in ihr zurückbleiben, was man leicht erreicht, wenn man den Stopfen durch Eintauchen in Wasser erst anfeuchtet. Die Flasche wendet man nun einige Male heftig um, um ihren Inhalt zu mischen, wobei natürlich der Stopfen festzuhalten ist. Schon nach einigen Minuten setzt sich der flockige Niederschlag und Flüssigkeit wird in dem oberen Teil der Flasche fast völlig klar. Sollte die klare Flüssigkeit nicht farblos, sondern bräunlich sein, so wendet man die Flasche nochmals ruhig um. Schüttelt man die Flasche unnötigerweise längere Zeit hindurch, so verliert der Niederschlag die erwähnte flockige Beschaffenheit, wird pulverig und setzt sich dann nur langsam ab. Wenn die Zeit nicht drängt, ist es am besten, den Niederschlag vollständig setzen zu lassen; um die Flasche von der Luft abzuschließen, taucht man sie mit den Stopfen nach abwärts in ein mit Wasser gefülltes Bechergläschen und stellt darauf die Flasche samt dem Bechergläschen wieder aufrecht (Fig. 172). Für gewöhnlich genügt es aber, die Flasche einfach einige Minuten ruhig stehen zu lassen. Wenn der Niederschlag sich soweit gesetzt hat, daß der obere Teil der Flüssigkeit in der Flasche klar erscheint, so öffnet man dieselbe und trägt mit einer langstieligen, vorher mit Wasser angefeuchteten Pipette ungefähr 5 ccm rauchende Salzsäure ein. Man verschließt die Flasche abermals und mischt ihren Inhalt; der Niederschlag löst sich rasch und man erhält eine von Jod gelb gefärbte Flüssigkeit,

Fig. 172.

in welcher das Jod in bekannter Weise mit Natriumthiosulfatlösung gemessen wird.

In der Praxis wird eine $^1/_{100}$ normale Thiosulfatlösung am zweckmäßigsten sein; einem jeden ccm entsprechen 0,055825 ccm Sauerstoff (bei 0° und 760 mm Druck).

Es wird hierbei nicht in Betracht genommen, daß die in den Reagentien gelöste Sauerstoffmenge nur eventuell dieselbe ist, wie die in dem zu untersuchenden Wasser; aber in Anbetracht dessen, daß die Reagenzmenge beiläufig 1 Proz. der ganzen Flüssigkeit ausmacht, wird dadurch nur ein unbedeutender Fehler begangen. Bei Normalbestimmungen verwendet man gesättigte, also sozusagen luftfreie Reagentien; in diesem Falle muß aber auch mit Kohlensäure gesättigte, luftfreie Salzsäure angewendet werden (Berl. Ber. **22**, 1764).

Da Manganokarbonat dem Sauerstoff gegenüber sich indifferent verhält, so müssen wir bei solchen Wässern, welche bedeutendere Mengen Kohlensäure enthalten, die doppelte Menge (also 2 ccm) Natronlauge anwenden.

In reinen natürlichen Wässern kann auf angegebene Weise der gelöste Sauerstoff sehr genau bestimmt werden. Enthält das Wasser aber größere Mengen organischer Stoffe, so kann dadurch etwas Jod gebunden werden, wodurch man weniger Sauerstoff findet, als vorhanden. Um diesen Fehler zu eliminieren, versetzt man 100 ccm dest. Wasser und 100 ccm zu untersuchendes Wasser mit je 10 ccm $^1/_{100}$ N.-Jodlösung und bestimmt nach einigen Minuten mit $^1/_{100}$ N.-Natriumthiosulfatlösung die Menge des Jods in beiden Flüssigkeiten. Die Differenz der in beiden Fällen verbrauchten Natriumthiosulfatlösung gibt den Korrektionswert bezüglich 100 ccm Wasser an.

Besonders störend ist es, wenn das zu untersuchende Wasser salpetrige Säure enthält. Ist auch nur wenig salpetrige Säure zugegen (im Liter 0,1 mg), so findet man für gewöhnlich mehr Sauerstoff, als vorhanden. Die salpetrige Säure scheidet nämlich aus der angesäuerten Kaliumjodidlösung auch Jod aus; diese Menge von Jod ist aber zumeist verschwindend klein. Die eigentliche Störung verursacht das aus der salpetrigen Säure entstandene Stickoxyd, welches während des Titrierens, ähnlich wie bei der Fabrikation der englischen Schwefelsäure, aus der Luft in unbegrenzter Menge fortwährend Sauerstoff überträgt. Dieser Fehler läßt sich jedoch leicht umgehen, wenn man zur Sauerstoffbestimmung Natronlauge ohne Kaliumjodid verwendet. Bei Zusatz der Salzsäure wird energisch oxydierendes Manganichlorid gebildet, welches die salpetrige Säure sofort in Salpetersäure überführt. Das Kaliumjodid wird nur nachträglich zur Flüssigkeit gegeben, wobei sich der noch in der Flüssigkeit schwimmende Niederschlag rasch löst.

Das ausgeschiedene Jod wird dann auch mit Natriumthiosulfatlösung titriert. Durch das Manganichlorid wird aber nicht nur die salpetrige Säure oxydiert, sondern auch die im Wasser enthaltenen organischen Substanzen, und zwar eigentlich auf Kosten des im Wasser ursprünglich gelöst gewesenen Sauerstoffs, so daß wir jetzt auch weniger Sauerstoff finden würden, kurz, es ist auch in diesem Falle eine Korrektion nötig.

Die Ausführung des modifizierten Verfahrens, welches in jedem Falle stets anzuwenden ist, wenn 1000 ccm Wasser mehr als 0,1 mg salpetrige Säure enthalten, ist die folgende:

Wir benutzen jene Natronlauge, in welcher kein Kaliumjodid enthalten ist. Das weitere Verfahren ist das erörterte, nur ist zum Ansäuern die doppelte Menge Salzsäure zu verwenden. Nach dem Mischen wartet man zwei bis drei Minuten und versetzt die Flüssigkeit erst hierauf mit einem Kryställchen Kaliumjodid. Die zur Korrektion benötigte Manganichloridlösung wird nur vor dem Gebrauche bereitet und zwar in folgender Weise: Man gibt zu 20 ccm dest. Wasser 1 ccm von der reinen Natronlauge, nachher 5—10 Tropfen von der Manganochloridlösung. Man läßt das Gemenge unter öfterem Umschütteln einige Minuten stehen, damit sich in gehöriger Menge Manganihydroxyd bildet. Hierauf wird so viel rauchende Salzsäure zugesetzt, bis sich der Niederschlag gelöst hat, endlich die braune Lösung mit ca. 500 ccm dest. Wasser verdünnt. Von dieser Manganichloridlösung messen wir zweimal 100 ccm ab (in speziellen Fällen auch mehr). Die ersten 100 ccm verdünnen wir mit dest. Wasser auf 200 ccm, zu den anderen geben wir 100 ccm von dem zu untersuchenden Wasser. Nach Vermengen warten wir 2—3 Minuten und setzen dann zu beiden ein Kryställchen Kaliumjodid und messen das ausgeschiedene Jod mit derselben Thiosulfatlösung, mit welcher der Sauerstoff bestimmt wird. Die Differenz der in beiden Fällen verbrauchten Thiosulfatlösung gibt den Wert der Korrektion für 100 ccm Wasser. Man berechnet den Wert der Korrektion für die zur Titrierung des Sauerstoffs angewandte Wassermenge und addiert ihn zu der dort verbrauchten Natriumthiosulfatlösung. In Fällen, wo die annähernde Bestimmung des Sauerstoffs genügt, kann die Korrektion wegbleiben.

Auf Grundlage der Sauerstoffbestimmung kann man auch die Fäulnisfähigkeit des Wassers untersuchen. Zu diesem Zwecke leiten wir durch 1—2 Liter des zu untersuchenden Wassers $^1/_4$ Stunde lang mit Watte geseihte Luft hindurch, um das Wasser mit Luft zu sättigen, und verteilen es dann auf kalibrierte Flaschen, die auf beschriebene Weise mit ihrem Stöpsel und mit Wasser gefüllten Bechergläschen verschlossen werden. Enthält das Wasser schon ursprünglich ziemlich viel

Sauerstoff, so ist das Sättigen mit Luft unnötig. In einer der Flaschen wird der gelöste Sauerstoff sofort bestimmt; die übrigen werden an einen dunklen Ort von mittlerer Temperatur gestellt. In diesen Flaschen wird der gelöste Sauerstoff nur nach längerem Stehen (am andern Tage, nach einigen Tagen, nach einer Woche etc.) bestimmt, wobei man in unreinem Wasser eine Abnahme des Sauerstoffs findet, da ein Teil desselben, unter Mitwirkung von Kleinwesen, zur Oxydation der vorhandenen organischen Stoffe verbraucht wurde. Je bedeutender die Abnahme, um so größer ist die Fäulnisfähigkeit des Wassers. Bei reinem natürlichen Wasser ist die Abnahme so gering, daß sie kaum konstatiert werden kann, bei mit organischen Substanzen verunreinigten und bakterienreichen Wässern dagegen ist sie schon fühlbar, bei Abwässern endlich bedeutend.

Interessant ist es, daß in manchen Wässern, wenn sie dem Sonnenlichte ausgesetzt werden, eine Zunahme des Sauerstoffs konstatiert werden kann; in diesem Falle ist das Wasser reich an chlorophyllhaltigen mikroskopischen Wasserpflanzen, durch deren Lebensprozeß aus Kohlensäure Sauerstoff gebildet wird.

Es sollen hier einige Versuche bezüglich der Fäulnisfähigkeit natürlicher Wässer angeführt werden, die durch Herrn L. Ekkert im I. chemischen Institut der Budapester Universität ausgeführt wurden. Wasser 1. ist reines natürliches Wasser (Leitungswasser vom 25. Okt. 1900); dasselbe wurde nicht mit Luft gesättigt. Wasser 2. ist unreines, sauerstoffarmes Brunnenwasser; dasselbe wurde vorerst mit Luft gesättigt. In 1000 ccm wurde Sauerstoff gefunden:

	Wasser 1.	Wasser 2.
Anfänglich	4,29 ccm	6,50 ccm
Tags darauf . . .	4,27 -	5,86 -
Nach 4 Tagen . . .	4,22 -	5,45 -

Die Fäulnisfähigkeit könnte auch in Graden ausgedrückt werden: So viele ccm von 100 ccm ursprünglich gelöstem Sauerstoff in den ersten 24 Stunden verschwinden, ebenso viele Grade beträgt die Fäulnisfähigkeit des Wassers. Die Fäulnisfähigkeit des Wassers 1. ist also bei gewöhnlicher Temperatur 0,5, des Wassers 2. dagegen 9,9 Grade.

Endlich sollen noch, um Vergleiche anstellen zu können, die Löslichkeitsverhältnisse der atm. Luft und des Methans in Wasser bei verschiedener Temperatur angeführt werden.

Nach den, teilweise neueren Versuchen des Verfassers dieses Abschnittes enthalten 1000 ccm Wasser beim Barometerstande 760 mm mit kohlensäure- und ammoniakfreier Luft gesättigt folgende auf normales Volum reduzierte Mengen an Gasen gelöst:

t	Sauerstoff ccm	Stickstoff, Argon etc. ccm	Summe ccm	Sauerstoffgehalt d. gel. Luft Proz.
0°	10,19	18,99	29,18	34,91
1	9,91	18,51	28,42	34,87
2	9,64	18,05	27,69	34,82
3	9,39	17,60	26,99	34,78
4	9,14	17,18	26,32	34,74
5	8,91	16,77	25,68	34,69
6	8,68	16,38	25,06	34,65
7	8,47	16,00	24,47	34,60
8	8,26	15,64	23,90	34,56
9	8,06	15,30	23,36	34,52
10	7,87	14,97	22,84	34,47
11	7,69	14,65	22,34	34,43
12	7,52	14,35	21,87	34,38
13	7,35	14,06	21,41	34,34
14	7,19	13,78	20,97	34,30
15	7,04	13,51	20,55	34,25
16	6,89	13,25	20,14	34,21
17	6,75	13,00	19,75	34,17
18	6,61	12,77	19,38	34,12
19	6,48	12,54	19,02	34,08
20	6,36	12,32	18,68	34,03
21	6,23	12,11	18,34	33,99
22	6,11	11,90	18,01	33,95
23	6,00	11,69	17,69	33,90
24	5,89	11,49	17,38	33,86
25	5,78	11,30	17,08	33,82
26	5,67	11,12	16,79	33,77
27	5,56	10,94	16,50	33,73
28	5,46	10,75	16,21	33,68
29	5,36	10,56	15,92	33,64
30	5,26	10,38	15,64	33,60

Unter denselben Verhältnissen lösen 1000 ccm Wasser bei 0° 55,30, bei 5° 47,64, bei 10° 41,27, bei 15° 36,28, bei 20° 32,33, bei 25° 29,13, bei 30° 26,48 ccm Methan[1]).

Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoff kommt in manchen Grundwässern vor, aber für gewöhnlich nur in so geringer Menge, daß man zu dessen Bestim-

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **34**, S. 1419.

mung die Methode Dupasquier-Fresenius[1]) nicht anwenden kann. Für unsere Zwecke eignet sich dagegen die kolorimetrische Methode[2]).

Versetzt man das schwefelwasserstoffhaltige Wasser mit Seignettesalzlösung (um die Ausscheidung von Calcium- und Magnesiumkarbonat zu verhindern) und einer alkalischen Bleisalzlösung, so färbt es sich, dem Schwefelwasserstoffgehalt entsprechend, mehr oder minder bräunlich. Mengt man dann zu destilliertem Wasser die erwähnten Reagentien und träufelt zur Flüssigkeit eine stark verdünnte Sulfidlösung von bekanntem Gehalte, bis sie ebenso stark gefärbt ist, als die zu untersuchende Flüssigkeit, so ist die zu diesem Zwecke verbrauchte Sulfidlösung das Maß der Schwefelwasserstoffmenge. Als Meßflüssigkeit bewährte sich eine ammoniakalische Arsentrisulfidlösung in solcher Konzentration, daß davon 1 ccm einer Menge von 0,1 ccm Schwefelwasserstoffgas (bei 0° und 760 mm Druck) entspricht.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Schwefelwasserstoffes in natürlichen Wässern benötigt man folgender Lösungen:

1. 25 g krystallinisches Seignettesalz, 5 g Natriumhydroxyd und 1 g Bleiacetat werden in Wasser zu 100 ccm gelöst.

2. 0,0367 g reines, trockenes Arsentrisulfid[3]) werden in einigen Tropfen Ammoniak gelöst und die Flüssigkeit auf 100 ccm verdünnt; 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,1 ccm Schwefelwasserstoffgas von 0° und 760 mm Druck. Diese Lösung kann nicht vorrätig gehalten werden, da sie sich rasch verändert; eben deshalb wird sie nur knapp vor dem Gebrauche bereitet.

Die Bestimmung selbst wird auf folgende Weise ausgeführt: Von dem zu untersuchenden Wasser werden 100 ccm in eine Flasche aus farblosem Glase von ca. 150 ccm Inhalt geschüttet, in der sich 5 ccm Reagens 1 befinden. In eine eben solche Flasche kommen 100 ccm destillierten Wassers und 5 ccm Reagens. Zu dieser Flüssigkeit wird nun von der in einer kleinen, engen Bürette enthaltenen Ammoniumthioarsenitlösung so viel hinzugeträufelt, bis beide Flüssigkeiten gleich gefärbt erscheinen. So viele ccm Ammoniumthioarsenitlösung verbraucht werden, eben so viele ccm Schwefelwasserstoff enthalten 1000 ccm des zu untersuchenden Wassers.

---

[1]) Fresenius, Quant. Chem. Analyse, 6. Aufl., 1, 502. Tiemann-Gärtner, Untersuchung der Wässer, 4. Aufl., S. 227.

[2]) Zsch. analyt. Chemie 1901, S. 772.

[3]) Reines Arsentrisulfid erhalten wir, indem wir zu 100 ccm frischen Schwefelwasserstoffwassers die Lösung von 1 g Arsentrioxyd in verdünnter Salzsäure hinzufügen und dann den Niederschlag nach dem Auswaschen bei 100° trocknen.

Handelt es sich um genauere Bestimmung des Schwefelwasserstoffes, so wird das zu untersuchende Wasser an Ort und Stelle durch eine Reagensflasche von etwas mehr als 100 ccm Inhalt so lange durchgeleitet, bis es sich darin sicher erneuert hat. Auf den Boden der mit dem zu untersuchenden Wasser ganz gefüllten Flasche werden nun mit einer langstieligen Pipette 5 ccm Reagens 1 einfließen gelassen, die Flasche verschlossen und der Inhalt durch heftiges Bewegen gemengt. Der Schwefelwasserstoffgehalt wird aus 100 ccm dieser Flüssigkeit bestimmt, indem man als Vergleichsflüssigkeit 95 ccm destilliertes Wasser und 5 ccm Reagens verwendet. Der Schwefelwasserstoffgehalt des zu untersuchenden Wassers ergibt sich, wenn wir in Rechnung ziehen, wie viel die abgemessenen 100 ccm Flüssigkeit tatsächlich an Schwefelwasser enthielten.

Das angegebene Verfahren bietet den Vorteil, daß die in Schwefelwässern meist vorhandenen Thiosulfate das Resultat nicht beeinflussen. Ist die Schwefelwasserstoffmenge pro Liter weniger als 0,2 ccm, so ist die Färbung derart schwach, daß die Schwefelwasserstoffmenge aus 100 ccm nicht mehr bestimmt werden kann; in diesem Falle wird zum Farbenvergleiche eine größere Wasserprobe (500—1000 ccm) verwendet. Ist die Schwefelwasserstoffmenge pro Liter mehr als 1,5 ccm, so ist die Färbung zu stark; in diesem Falle empfiehlt es sich, die Methode Dupasquier-Fresenius anzuwenden.

Ist das schwefelwasserstoffhaltige Wasser gleichzeitig gefärbt, so kann weder die kolorimetrische, noch die jodometrische Methode in Anwendung kommen. In diesem Falle ist es angezeigt, den gelösten Schwefelwasserstoff durch in der Flüssigkeit selbst entwickeltes Kohlendioxyd auszutreiben und das Gasgemenge durch Bromwasser zu leiten, wobei der Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure oxydiert wird. Die Versuchsanordnung ist dieselbe wie bei der Bestimmung der Gesamtkohlensäure (S. 798), jedoch wird statt metallischem Zink in die ca. 500 ccm große Sammelflasche (am besten noch vor dem Beschicken mit Wasser) 20 g grobkörniger Calcit (Vol. 7,2 ccm) gegeben[1]). Im Laboratorium wird dann das aus der Fig. 167 (S. 798) ersichtliche Glasgefäß *b* aufgesetzt und dasselbe mit einer kleinen Waschflasche verbunden, in der sich verdünntes schwefelsäurefreies Bromwasser befindet. Durch die Trichterröhre werden sodann nach und nach 50 ccm konz. Salzsäure einfließen gelassen. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, wird das Bromwasser auf ein kleines Volum verdampft, endlich die gebildete Schwefelsäure gewichtsanalytisch bestimmt.

---

[1]) Der Calcit muß vorerst untersucht werden, ob beim Lösen desselben in Salzsäure absolut schwefelwasserstoffreie Kohlensäure entwickelt wird.

Mikroskopische Untersuchung.

Zweck der mikroskopischen Untersuchung ist, zu eruieren, ob nicht auf direktem Wege, also durch unreine Zuflüsse oder durch ungenügende Bodenfiltration, Fäkalien resp. Abfälle des menschlichen Haushaltes oder ähnliche Verunreinigungen ins Wasser gelangten. Ein solches Wasser ist nicht nur widerwärtig, sondern es enthält auch oft pathogene Keime und ist deshalb sowohl als Trinkwasser als Brauchwasser für häusliche Zwecke jedenfalls zu verwerfen. Die mikroskopische Untersuchung des Wassers wird ausgeführt, indem man den Bodensatz des Wassers bei 50—500-facher Vergrößerung untersucht. Ist das Wasser merklich trübe, so läßt man es in der Sammelflasche 24 Stunden stehen. Hierauf entnimmt man vom Bodensatz ein wenig, u. zw. in der Weise, daß man eine unten zur Spitze ausgezogene Glasröhre oben mit dem Finger verschließt und rasch bis zum Boden eintaucht. Hierauf öffnet man die Röhre, wodurch etwas Satz in dieselbe dringt. Nun wird die Röhre mit dem Finger wieder verschlossen, behutsam aus der Flasche gezogen und von dem Inhalt je ein kleiner Tropfen auf Objektträger gebracht und mit Deckgläschen bedeckt. Ist das Wasser nicht merklich getrübt, so läßt man es vorerst in der Sammelflasche sedimentieren, dann wird der größte Teil behutsam abgegossen und der Rest in ein Spitzglas gegossen; Tags darauf wird vom Boden des Glases in der angegebenen Weise eine Probe entnommen.

Der Bodensatz eines nicht verunreinigten Wassers besteht hauptsächlich nur aus Trümmern von Mineralen. Häufig finden sich auch grüne Algen und Infusorien vor. Unser Augenmerk ist jedoch bei dieser Untersuchung besonders darauf zu richten, ob nicht den Verdauungskanal passierte, durch Galle gelb gefärbte Fleischpartikel, Eier von im Darm der Menschen oder Tiere lebenden Parasiten oder Abfälle des menschlichen Haushaltes, so besonders Stärkekörnchen, Woll-, Hanf-, Leinfäden oder Papierstückchen etc. vorkommen. Näheres über die mikroskopische Untersuchung ist in Spezialwerken zu suchen, z. B. Tiemann-Gärtner, Untersuchung und Beurteilung der Wässer.

Bakteriologische Untersuchung.

Der Zweck der bakteriologischen Untersuchung ist einesteils die Bestimmung der Zahl der im Wasser lebenden Bakterien und Bakterienkeime, andernteils nachzuweisen, ob das Wasser keine pathogenen Bakterien (Cholera, Typhus etc.) enthält. Letzteres kann nur durch langwierige fachgemäße Untersuchungen beantwortet werden, das Zählen der

Bakterien dagegen kann relativ leicht auch im chemischen Laboratorium vorgenommen werden.

Die Zahl der entwicklungsfähigen Keime kann dadurch bestimmt werden, daß man eine abgemessene Wasserprobe in lauwarme, daher flüssige Gelatinelösung, in sogenannte Nährgelatine einimpft. Die Nährgelatine stockt beim Erkalten und bindet die Bakterien an ihrer Stelle. Die Bakterien und deren Keime vermehren sich in der Gelatine schnell und bilden, da sie sich nicht verteilen können, in einigen Tagen schon mit freiem Auge sichtbare Kolonien; durch Zusammenzählen der Kolonien erfahren wir die in der Wasserprobe ursprünglich enthaltene Zahl der entwicklungsfähigen Keime.

Mit besonderer Sorgfalt ist die zur bakteriologischen Untersuchung bestimmte Wasserprobe zu entnehmen. Als Sammelgefäß benutzt man ein Fläschchen mit Glasstöpsel; das zugestöpselte und verbundene Fläschchen wird durch längeres Erhitzen im Luftbade bei 150° sterilisiert und nur vor dem Beschicken mit Wasser geöffnet, nachher wieder verbunden. Wäre Leitungswasser zu untersuchen, so muß man es erst längere Zeit dem Hahne entströmen lassen, bevor man die Probe nimmt; mit einem Pumpbrunnen muß auch erst ca. 10 Minuten lang kräftig gepumpt werden. Mit Quellwasser oder Oberflächenwasser wird das an einen Draht gebundene Fläschchen durch einfaches Untertauchen gefüllt. Besonders wichtig ist zu wissen, daß der Bakteriengehalt des Wassers beim Stehen sich schon unter einem Tage bedeutend verändern kann. Eben deßhalb wird die Wasserprobe sofort ins Laboratorium gebracht und die Untersuchung ohne Säumen in Angriff genommen. Der ursprüngliche Keimgehalt des Wassers kann auf 1—2 Tage dadurch erhalten werden, daß man das Fläschchen Wasser, in eine passende Blechbüchse verschlossen, zwischen Eis verpackt, transportiert.

Eine einmalige bakteriologische Untersuchung wird selten genügen; dieselbe muß vielmehr in entsprechenden Zeiträumen (Sommer-, Winter, vor und nach einer Regenperiode, bei niederem und hohem Wasserstand u. s. w.) wiederholt werden.

Im folgenden wird die Darstellung einer zur Kultur der Wasserbakterien geeigneten Nährgelatine und deren Sterilisieren angegeben, weiter unten dann das Zählen der Bakterien, u. zw. in der Weise, daß sie in jedem chemischen Laboratorium auch ohne spezielle bakteriologische Einrichtung ausgeführt werden können.

Bereitung von Nährgelatine. Man schüttet auf 20 g (im Sommer auf 22 g) kleingeschnittener, feinster, trockener Gelatine, die sich in einer Kochflasche befindet, 200 ccm destilliertes Wasser und erwärmt unter fleißigem Umschwenken am Dampfbade bis zur vollständigen

Lösung. Die so erhaltene Gelatinelösung ist zu klären. Behufs dessen schüttelt man frisches Hühnereiweiß mit dem gleichen Volumen destillierten Wasser zusammen und versetzt die lauwarme Gelatinelösung mit 10 ccm dieser Eiweißlösung. Die Flüssigkeit ist jetzt am Dampfbade so lange zu erhitzen, bis das koagulierende Eiweiß sich in Flocken abgeschieden hat. Die Flüssigkeit wird durch ein größeres Faltenfilter filtriert. Die anfänglich trübe abtropfende Flüssigkeit wird so lange aufs Filter zurückgegossen, bis das Filtrat ganz klar ist; hierauf stellen wir das Ganze in einen auf ca. 40° erwärmten Trockenkasten. Das Filtrieren der angegebenen Menge Gelatinelösung nimmt etwa 2 Stunden in Anspruch. Das so erhaltene, ziemlich saure Filtrat wird mit so viel Natronlauge versetzt, bis empfindliches, blaues Lackmuspapier nur eben noch gerötet wird. Wenn man die Lösung übersättigt, so trübt sie sich nach einiger Zeit[1]).

Die fertige Nährgelatine hat man in Probierröhren zu verteilen und in diesen zu sterilisieren. Von der noch warmen Flüssigkeit wird so viel in die Probierröhren gegeben, daß sich in jeder ca. 10 ccm befinden; man achte, daß beim Einfüllen der Nährgelatine der obere Teil der Probierröhre rein bleibe. Am bequemsten und reinlichsten ist es, die flüssige Nährgelatine aus einer Hahnbürette in die Probierröhren fließen zu lassen. Die Probierröhren sind mit Watte sorgfältig zu verschließen. Die so beschickten Probierröhren werden behufs Sterilisierung in ein entsprechendes Becherglas gesetzt, an dessen Rand man einen Drahthenkel angebracht hat. Dieses Becherglas wird in ein weiteres gesenkt, auf dessen Boden sich eine Lage Stroh und einige Finger hoch Wasser befinden. Das große Becherglas wird mit einem gewölbten Deckel bedeckt, darauf erhitzt; von Beginn des Dampfausströmens an gerechnet, wird das Wasser eine Viertelstunde hindurch in lebhaftem Kochen erhalten. Der Zweck dieser Operation — des Sterilisierens — ist, die in der Gelatine enthaltenen und die an der Wand der Probierröhren und der Watte haftenden Bakterien zu töten. Da jedoch durch einmaliges Sterilisieren bei 100° die Sporen der Kleinwesen nicht sicher vernichtet werden, hat man das Sterilisieren in angegebener Weise am folgenden und nächstfolgenden Tage zu wiederholen. Die sterile Gelatine enthaltenden Probierröhren werden an einem kühlen Orte in einer Blechbüchse aufbewahrt, wo sie sich monatelang

---

[1]) Wenn es sich nur darum handelt, zu entscheiden, ob das Wasser bakterienarm, bakterienreicher oder besonders bakterienreich ist, entspricht diese Nährgelatine dem Zwecke vollständig; wie Parallelversuche zeigten, ist das Bereiten der Gelatinelösung mit Fleischwasser, das Alkalisieren, ferner der übliche Zusatz von Pepton und Kochsalz in diesem Falle ganz überflüssig.

unverändert halten, da der Wattepfropf das Hineingelangen von Kleinwesen aus der Luft verhindert. War man beim Sterilisieren nicht sorgfältig genug, so kommt es vor, daß in der einen oder in der andren Probierröhre sich Kleinwesenkolonien bilden. Diese nicht sterilen Proben sind selbstverständlich auszumerzen.

Das Zählen der Bakterien. Zum Züchten der Bakterien bedienten wir uns sogenannter Petrischer Glasschalen. Diese Kulturschalen werden vor allem sterilisiert. Behufs dessen werden die bedeckten, reinen Schalen in einem Luftbade eine Stunde hindurch auf 150—160° erhitzt, wodurch die anhaftenden Bakterien, sowie deren Keime sicher vernichtet werden. Dementsprechend sind auch die erkalteten Schalen steril und bleiben es auch im Innern, wenn sie fortwährend bedeckt gehalten werden. In Ermangelung eigentlicher Kulturschalen können auch gut gewöhnliche Krystallisierschalen[1]) von ca. 10 cm Durchmesser verwendet werden, wobei etwas größere Krystallisierschalen als Deckel dienen.

Zum Entnehmen der zu untersuchenden Wasserprobe benutzt man eine 15—20 cm lange Glasröhre von ca. 5 mm Durchmesser, die durch Ausziehen eines Endes in eine dünne Spitze zur Pipette gemacht wurde. Das dünne Ende der Pipette wird in stumpfem Winkel gebogen und vor dem Sterilisieren die Spitze abgeschmolzen, die weite Mündung dagegen mit einem Asbestpfropf verschlossen. Die Pipette wird auf dieselbe Art wie die Schalen sterilisiert.

Vom zu untersuchenden Wasser wird mit dieser Pipette eine Probe genommen. Die bakteriologische Untersuchung wird, wenn schon nicht an Ort und Stelle, immerhin mit der ganz frischen Wasserprobe vorgenommen. Um die Proben zu entnehmen, wird die dünne Spitze der Pipette abgebrochen, dann wird diese am oberen Teile gefaßt, einige Male durch eine Flamme gezogen, um die außen anhaftenden Bakterien zu zerstören. Der ausgezogene Teil der Pipette darf selbstverständlich nicht mehr mit der Hand berührt werden. Die Pipette wird jetzt in das zu untersuchende Wasser eingetaucht; sind 1—2 ccm Wasser eingedrungen und hat man die Pipette oben mit dem Finger verschlossen, so wird sie aus dem Wasser gehoben. Aus der Pipette wird nun unversäumt in die sterilen Kulturschalen Wasser geträufelt, u. zw. in die eine 1, in die andere 5 und in die dritte 10 Tropfen. Die Schalen werden nur eben während des Hineinträufelns halb offen gehalten, darauf sofort wieder bedeckt.

Die Wasserproben sind jetzt mit steriler Gelatine zu mengen. Die Gelatine muß dementsprechend flüssig sein, weswegen man die mit

---

[1]) Oder nach C. Cramer Erlenmeyerkolben. G. L.

Gelatine beschickten Probierröhren in laues (40°) Wasser stellt. (Der Schmelzpunkt der 10-proz. Nährgelatine liegt bei 32°.) Nachdem die Gelatine vollständig geschmolzen, wird der Wattepfropf entfernt, das offene Ende der Probierröhre auf einen Augenblick in eine Flamme gehalten (um die am freien Rande der Probierröhre haftenden Bakterien zu töten) und dann erst die Gelatine in die Schale gegossen. Selbstverständlich muß man auch jetzt darauf achten, daß die Schalen nur sehr kurze Zeit offen bleiben, damit aus der Luft möglichst keine Bakterien hineinfallen. Um die Wasserprobe mit der Gelatine gleichförmig zu vermischen, wird die bedeckte Schale in der Hand derartig behutsam geschwenkt, daß die Flüssigkeit am Boden der Schale sich im Kreise bewege. Nachdem man auf dem Deckel der Schale die Zahl der Tropfen vermerkt hat, werden die Schalen auf eine wagerechte Platte gelegt, wo der Inhalt baldigst gelatiniert. Es ist auch das Volumen eines Tropfens aus der Pipette zu bestimmen. Dies wird einfach dadurch erreicht, daß man zählt, wieviel Tropfen auf einen ccm gehen. Angenommen, es wären 40 Tropfen = 1 ccm, so ist das Volumen eines Tropfens 0,025 ccm, daher werden in der ersten Schale aus 0,025, in der zweiten aus 0,125, in der dritten aus 0,250 ccm Wasser die Bakterien gezüchtet. Nachdem der Inhalt der Schalen gestockt ist, werden dieselben an einen Ort von mittlerer Temperatur gestellt. Direktes Sonnenlicht darf die Schalen nicht treffen.

In der glashellen Gelatineschicht sieht man gewöhnlich schon nach 24—48 Stunden kleine Knötchen: die Bakterienkolonien. Wir warten nach Möglichkeit noch 1—2 Tage, damit sich die Kolonien besser entwickeln, und erst dann zählen wir sie. Wartet man zu lange, so zerfließt zumeist die Gelatine, oder es wachsen die Schimmelpilzkolonien so groß, daß sie andere verdecken. Die Kolonien werden in derjenigen Schale gezählt, wo dies am besten geht. Sind die Kolonien zerstreut, so zählt man alle; zu diesem Ende werden die Schalen umgewendet. Um sich beim Zählen nicht zu irren, werden gleichzeitig die Stellen der schon gezählten Kolonien außen am Glase mit Feder und Tinte bezeichnet. Sind die Kolonien dichter, so wird mit Tinte oder mit einem Glasschreibstift der Boden der Schale außen strahlenförmig in Felder geteilt und in jedem Felde werden die Kolonien einzeln gezählt. Haben sich in der Kultur sehr viele Kolonien gebildet, so kann man nicht abwarten, bis sie groß gewachsen sind, sondern man muß sie verhältnismäßig früh zusammenzählen. Als Hilfsmittel bedient man sich einer einfachen Lupe, eines sogenannten Fadenzählers, der in der unteren Platte eine gerade einen qcm große Öffnung hat. Nachdem man die auf 1 qcm fallenden Kolonien am Boden der umgestürzten und auf schwarzes Glanzpapier gelegten Schale an mehreren Stellen

gezählt hat, nimmt man den Mittelwert und berechnet daraus die Gesamtzahl der Kolonien. Nehmen wir z. B. an, daß in der dritten Schale, in welcher sich 10 Tropfen = 0,250 ccm Wasser befanden, auf 1 qcm Fläche sich durchschnittlich 16 Kolonien entwickelt haben. Der Durchmesser der Schale sei 10 cm; dementsprechend ist die Fläche des Bodens $r^2 \pi = 78$ qcm und die Zahl der in der Schale befindlichen Kolonien 1248. So viele Kolonien entwickelten sich aus 0,250 ccm Wasser, in 1 ccm untersuchtem Wasser sind also viermal soviel, d. h. rund 5000 Bakterien und Bakterienkeime enthalten.

Um bei der bakteriologischen Untersuchung mit mehr Sicherheit vorzugehen, empfiehlt es sich, in eine Schale nur Nährgelatine zu gießen und auch diese zu beobachten. Hat man alles richtig gemacht, so entwickeln sich in dieser Schale entweder gar keine oder nur einige wenige Kolonien. Es ist gerecht, die Zahl der event. sich hier gebildeten Kolonien in Korrektion zu bringen.

Näheres über die bakteriologische Untersuchung ist auch in Spezialwerken zu suchen, z. B. Tiemann-Gärtner, Untersuchung und Beurteilung der Wässer.

Beurteilung des Wassers.

Das fade schmeckende, ungesunde Regenwasser wird nur ausnahmsweise, in Ermangelung eines besseren, getrunken; als Trinkwasser kann es nur dann geduldet werden, wenn es an reinen Flächen und in entsprechenden Zisternen gesammelt wurde.

Als Trinkwasser dient für gewöhnlich Grundwasser; das beste Trinkwasser ist Quellwasser, gutes Wasser reines Brunnenwasser. Ist die Quelle richtig gefaßt und gedeckt, hat ferner der Brunnen die gehörige Tiefe, ist der Boden schon an und für sich nicht verunreinigt, können von außen weder durch Hineinfallen oder Zufließen, noch durch mangelhafte Bodenfiltration aus event. in der Nähe gelegenen Aborten, Senkgruben, Kanälen, Mist- oder Düngerhaufen, Ställen etc. Verunreinigungen ins Wasser gelangen, so ist ein solches Wasser hygienisch unbedenklich. Diesen Anforderungen wird aber ein Brunnen einer dichtbevölkerten Gegend selten entsprechen. Sehr gutes Trinkwasser ist das Wasser artesischer Brunnen, wenn es bei gehöriger Tiefe aus gutem Untergrunde stammt, also klar, farblos oder nur wenig gefärbt, ferner auch wohlschmeckend ist, da hier von außen kaum Verunreinigungen hineingelangen können.

Als Trinkwasser oder Hausgebrauchswasser eignet sich unfiltriertes, stehendes oder fließendes Oberflächenwasser (Wasser der

Teiche, Flüsse etc.) schlecht, da in dieses ungemein leicht gefährliche Verunreinigungen gelangen können, dementsprechend es also immer infektionsverdächtig ist. Wird aber ein solches Wasser durch zweckentsprechende Filtrieranlagen gereinigt, so kann es hygienisch kaum mehr bemängelt werden, insofern es nachträglich nicht wieder verunreinigt wird, unter anderem z. B. durch die Röhrenleitung nicht Blei hineingelangt.

Zur hygienischen Beurteilung des Wassers verfügen wir über zwei Mittel: 1. die Untersuchung der Lokalverhältnisse, 2. die physikalische, chemische, mikroskopische und bakteriologische Untersuchung desselben. In Ausnahmsfällen kann zwar die eine oder die andere Untersuchungsmethode genügen, für gewöhnlich aber müssen sowohl die Lokalinspektion, als alle erwähnten Untersuchungsmethoden in Anwendung kommen, um über die Brauchbarkeit des Wassers im hygienischen Sinne ein wirklich richtiges Urteil fällen zu können. Die Gesichtspunkte, welche bei der Beurteilung des Wassers in Betracht kommen, sind hauptsächlich folgende:

1. Zur hygienischen Beurteilung eines Wassers ist eine umsichtige Lokalinspektion besonders wichtig, ohne welche die im Laboratorium ausgeführten Untersuchungen ganz wertlos werden können. Eben deshalb sollte ein genaues Studium der Ortsverhältnisse[1]) nie unterbleiben.

2. Tadelloses Trinkwasser ist farblos und krystallklar, ferner geruchlos und von angenehmem, erfrischendem Geschmacke; ein solches Wasser liefern reingehaltene Quellen und gute Brunnen. Bei artesischem Wasser kommt eine event. Färbung weniger in Betracht. Ist ein Quell- oder Brunnenwasser trübe, so ist es immer verdächtig. Es kommt aber viel darauf an, durch was die Trübung verursacht wird. Ist das Wasser durch äußerst fein zerteilten Ton oder andere Mineraltrümmer getrübt, so ist es nicht gesundheitsgefährlich, immerhin aber unappetitlich. Sollte sich aber herausstellen, daß die Trübung durch ins Wasser gelangte Verunreinigungen verursacht wird, so ist das Wasser als ekelhaft und im hohen Grade infektionsverdächtig als Trink- oder Hausgebrauchswasser unbedingt auszuschließen. Wasser, welches unangenehm riecht oder schmeckt, ist als Trinkwasser zu verwerfen; ein geringer Schwefelwasserstoffgeruch, besonders wenn derselbe beim Stehen an der Luft bald verschwindet, kann bei artesischen Wässern nachgesehen werden. Wasser, welches an Hydrokarbonaten oder an freier Kohlensäure zu arm ist, ist zwar nicht ungesund, jedoch von weniger erfrischendem Geschmack.

---

[1]) und der geognostischen Beschaffenheit der Umgebung. G. L.

3. Trinkwasser soll kühl, jedoch nicht eiskalt sein. Der Genuß eiskalten Wassers kann die Gesundheit gefährden; Wasser über 15° wird nur mit Widerwillen getrunken. Im allgemeinen soll die Temperatur des Quell- oder Brunnenwassers von der mittleren Ortstemperatur nur wenig abweichen, also in den verschiedenen Jahreszeiten nur wenig schwanken.

4. Der getrocknete Abdampfrückstand aus 1 Liter Wasser betrage möglichst nicht mehr als 500 mg. Ein bedeutenderer Abdampfrückstand wäre nur dann unbedenklich, wenn es die geologischen Verhältnisse der Gegend mit sich bringen.

5. Als Trinkwasser eignet sich am besten Wasser von mittlerer Härte (10—20°); ein weiches Wasser wird den daran nicht Gewöhnten kaum munden, und umgekehrt. Sehr hartes Wasser könnte bei an solches nicht Gewöhnten vorübergehend in der Magendarmfunktion Störungen verursachen. Für Trinkwasser kann als Grenze für gewöhnlich 50° Härte angenommen werden. Destilliertes Wasser, Gletscherschmelzwasser und Regenwasser ist, da es eben gar keine Härte hat, fast nicht zu trinken.

Als Hausgebrauchswasser eignet sich hartes Wasser schlecht. Gemüse, namentlich Hülsenfrüchte, können in sehr hartem Wasser nicht weich gekocht werden, beim Waschen und Baden wird übermäßig viel Seife verbraucht etc.

Für die meisten technischen Zwecke, so besonders als Kesselspeisewasser, ist weiches Wasser erwünscht. Auch die Gärungsgewerbe, ferner Gerbereien, Wäschereien etc. benötigen weiches Wasser.

Ist ein Brunnenwasser auffallend härter als das normale Wasser der Gegend, so ist dies oft ein Zeichen, daß im Boden organische Substanzen faulen, da bei diesem Prozesse unter anderen Kohlensäure und Salpetersäure gebildet werden, die dann auf die im Boden enthaltenen Mineralien lösend wirken.

6. Die Menge des Chlors ist im zum Trinken bestimmten Wasser zumeist sehr gering: sie beträgt pro Liter für gewöhnlich nur Milligramme und erreicht Zentigramme nur selten. Entspringt das Wasser in der Nähe des Meeres oder aus einem Boden, der Steinsalz in sich führt, so ist selbstverständlich auch ein bedeutend höherer Chlorgehalt hygienisch belanglos. Ist jedoch das normale Wasser der Gegend chlorarm und enthält das untersuchte Brunnenwasser augenscheinlich mehr Chlor als das normale Wasser, so deutet dies auf Verunreinigung durch Harn oder Abfälle des menschlichen Haushaltes, was fast zur Gewißheit wird, wenn man auch auf Grund der Lokalinspektion dasselbe annehmen kann. Dies ist in größeren Städten meist der Fall, wo eben durch das dichte und lange Bewohnen der Boden derartig ver-

unreinigt ist, daß der Chlorgehalt der Stadtbrunnen den der Landbrunnen oft um das Vielfache überwiegt. Die Zunahme des Chlorgehaltes ist hier der Maßstab der Verunreinigung, besonders wenn auch der Abdampfrückstand, resp. die Härte und auch der Nitratgehalt entsprechend größer ist. Um sich vor Täuschungen zu bewahren, darf nicht vergessen werden, daß in die Brunnen mitunter auch absichtlich in größerer Menge Steinsalz gegeben wird, um das Wasser zu „verbessern".

7. Der Schwefelsäuregehalt der natürlichen Wässer ist für gewöhnlich gering: einige Zentigramme im Liter. Der Schwefelsäuregehalt eines guten Wassers kann aber auch im Liter 100 mg betragen. Ein hoher Schwefelsäuregehalt wäre nur dann bedenklich, wenn er nicht die Folge der geologischen Formation der Gegend wäre.

8. Wichtiger ist der Salpetersäuregehalt. Die Salpetersäure wird für gewöhnlich als Endprodukt der Oxydation der stickstoffhaltigen organischen Substanzen betrachtet. Ein geringer Salpetersäuregehalt (10—20 mg im Liter) kann nachgesehen werden, ein bedeutender schon weniger, besonders wenn das normale Wasser der Gegend nitratarm ist.

9. Ammoniak und salpetrige Säure fehlen in wirklich reinem Trinkwasser ganz, oder es sind nur Spuren davon vorhanden. Ammoniak oder salpetrige Säure in bedeutenderer Menge (1 mg oder mehr pro Liter) lassen das Wasser mit faulenden, stickstoffhaltigen Stoffen verunreinigt und demnach infektionsverdächtig erscheinen. Es muß jedoch betont werden, daß das Wasser mancher artesischer Brunnen, trotz dem erheblichen Ammoniakgehalte als Trinkwasser oder Hausgebrauchswasser getrost zugelassen werden kann, da in diesem Falle dem Ammoniak nicht dieselbe Bedeutung zukommt, wie z. B. im Brunnenwasser. Auch das Regenwasser enthält als normalen Bestandteil Ammoniak (1—5 mg im Liter) und Spuren von salpetriger Säure.

Man muß übrigens in der Beurteilung eines Wassers, in welchem Spuren von Ammoniak gefunden werden, sehr vorsichtig sein, da bei der ungemeinen Verbreitung des Ammoniaks in der Luft der Laboratorien eine Verunreinigung der Gefäße und Flüssigkeiten mit demselben sehr leicht möglich ist.

10. Reines Quell- oder Brunnenwasser enthält nur äußerst wenig organische Substanzen; das Reduktionsvermögen (s. S. 779) reinen Quellwassers beträgt für gewöhnlich kaum 1 ccm $^1/_{100}$ N.-Chamäleon, reinen Brunnenwassers 1—2 ccm. Mehrere ccm $^1/_{100}$ N.-Chamäleon sind ein schlechtes Zeichen, ebenso eine nicht unbedeutende Fäulnisfähigkeit (S. 820). Aber auch in diesem Falle wird man das Wasser als Trink- und Hausgebrauchswasser nur dann mit Recht aus-

schließen, wenn gleichzeitig stickstoffhaltige organische Substanzen vorhanden sind, was durch die Albuminoid- oder Proteidammoniakbestimmung erforscht wird.

11. Die Albuminoid- und die Proteidammoniakbestimmung scheinen unter den chemischen Untersuchungsmethoden die wichtigsten zu sein. Ammoniak und salpetrige Säure sind nicht nur im Regenwasser enthalten, sondern können auch durch Reduktion der Nitrate durch Kleinwesen gebildet werden; hat man aber im Wasser Albuminoid- oder Proteidammoniak mehr als in Spuren nachgewiesen, so sind unveränderte oder in Fäulnis befindliche stickstoffhaltige organische Substanzen sicher vorhanden, die fast nur animalischen Ursprungs sein können. Die Bestimmung des Albuminoidammoniaks ist umständlich und gibt nur dann zuverlässige Werte, wenn sie mit peinlicher Sorgfalt ausgeführt wird. Die Bestimmung des Proteidammoniaks gelingt dagegen leicht und sicher, weshalb sie bei Trinkwasseruntersuchungen nie umgangen werden sollte. Bezüglich dieser neueren Untersuchungsmethode kann vorläufig folgendes gelten[1]):

a) Bei Untersuchung von ganz reinem natürlichen Wasser wird kein Proteidammoniak gefunden.

b) Die Menge des Proteidammoniaks kann als Index für die Verunreinigung mit stickstoffhaltigen Substanzen angenommen werden.

c) Beträgt das auf 1 l bezügliche Proteidammoniak mehr als 0,1 mg, so ist das Wasser als Trinkwasser vom hygienischen Standpunkte aus zu bemängeln; als zulässige äußerste Grenze könnte vor der Hand 0,2 mg Proteidammoniak gelten.

Bezüglich des Albuminoidammoniaks könnte dasselbe gesagt werden.

Ist auch das Reduktionsvermögen bedeutend, enthält aber dabei das Wasser kein Albuminoid- oder Proteidammoniak, so ist das eben ein Zeichen, daß entweder nur organische Substanzen pflanzlichen Ursprunges zugegen sind, oder daß die Verwesung organischer Substanzen animalischen Ursprunges bereits beendet, das Wasser also eine gewisse Selbstreinigung erfahren hat.

12. In gewöhnlichen reinen natürlichen Wässern ist Phosphorsäure höchstens in Spuren vorhanden. Die Exkremente des Menschen und der Tiere sind verhältnismäßig reich an Phosphorsäure, so daß, wenn man im Wasser Phosphorsäure in mehr als Spuren nachweisen kann, dies auf durch Exkremente verursachte Verunreinigung deutet.

---

[1]) Zsch. analyt. Chem. 1902, S. 299.

13. Natürliche Wässer, die weich sind und dabei freie Kohlensäure und Sauerstoffgas gelöst enthalten, werden bleihaltig, wenn man sie durch Bleiröhren leitet. Wenn von Blei auf einmal auch nur äußerst geringe Mengen, doch durch lange Zeit hindurch, in den Organismus gelangen, so ist dies von äußerst nachteiliger Wirkung; bleihaltige Wässer sind demnach als direkt gesundheitsschädlich zu betrachten und dürften zu Genußzwecken nicht zugelassen werden. Da aber auch hartes, kohlensäure- und sauerstoffarmes Wasser unter Umständen Bleispuren zu lösen vermag, andrerseits der Billigkeit und Bequemlichkeit halber als dünnere Leitungsröhren Bleirohre auch heutzutage noch vielfach gebraucht werden, so wird man Bleispuren zuzulassen oft genötigt sein. Enthält jedoch das Wasser im Liter einige Zehntelmilligramme Blei, so ist die Sache schon bedenklich, ist der Bleigehalt pro Liter ein mg oder noch mehr, so ist das Wasser als direkt giftig zu bezeichnen.

14. Eisenhaltige Wässer sind zwar nicht gesundheitsschädlich, jedoch nicht wohlschmeckend und auch unappetitlich, da sie die Eigenschaft haben, beim Stehen an der Luft sich zu trüben. Auch begünstigt der Eisengehalt das Gedeihen von Eisenbakterien (Crenothrix). Eisenhaltige Wässer sind auch oft für technische Zwecke unbrauchbar. Solche Wässer lassen sich durch Enteisenung verbessern; der zulässige Eisengehalt wird pro Liter gewöhnlich zu 0,3 mg angenommen.

15. Reines Wasser enthält höchstens Spuren von Mineraltrümmern. Wenn man bei der mikroskopischen Untersuchung kleine Pflanzen, besonders aber (wenn auch unschädliche) Wassertierchen findet, so ist das Wasser als unappetitlich zum Trinken weniger geeignet, kann aber als Hausgebrauchswasser getrost zugelassen werden. Beweist aber die mikroskopische Untersuchung, daß in das Wasser Abfälle des menschlichen Haushaltes oder gar Fäkalien gelangten, so ist das Wasser als ekelhaft und infektionsverdächtig selbstverständlich vom Gebrauche als Trink- oder Hausgebrauchswasser auszuschließen.

16. Sind bei der bakteriologischen Untersuchung aus 1 ccm Wasser nur höchstens 100 Kolonien zur Entwicklung gelangt, so ist das Wasser bakterienarm; ein solches Wasser liefern aber zumeist nur gut gefaßte Quellen und sehr gute Filteranlagen. Der Bakteriengehalt der Brunnenwässer ist äußerst verschieden; die Zahl der entwicklungsfähigen Keime kann im ccm weniger als 100, aber auch viele Tausende betragen. Besonders bakterienreich sind die Oberflächenwässer bewohnter Gegenden.

Als Trink- und Hausgebrauchswasser sind bakterienreichere Wässer möglichst zu vermeiden, auffallend bakterienreiche

Wässer auszuschließen. Sollte es dem Bakteriologen gelingen, im Wasser pathogene Bakterien nachzuweisen, so kann dasselbe als höchst gefährlich zum Trinken oder zum häuslichen Gebrauche keinesfalls Verwendung finden[1]).

---

[1]) Der absolute Bakteriengehalt des Wassers ist so schwankend, daß man sich den größten Täuschungen aussetzt, wenn man die Beschaffenheit des Wassers danach beurteilen will, ohne alle anderen Umstände in Rechnung zu ziehen. Der Wert der Bakterienzählung beruht hauptsächlich darauf, daß sie gestattet, die Wirkung von Reinigungsvorrichtungen, wie Filtern u. s. w. zu kontrollieren. G. L.

Prüfung des Wassers für Kesselspeisung und andere technische Zwecke.

Von

Prof. Dr. G. Lunge, Zürich.

Die außerordentlich wichtige Prüfung des Wassers für die in der Überschrift genannten Zwecke ist eine wesentlich einfachere als diejenige des Trinkwassers (oben S. 768 ff.). Nur ausnahmsweise kommt es vor, daß ein für technische Zwecke bestimmtes Wasser so große Mengen von Chloriden, Nitraten und organischen Substanzen enthält, daß es darauf quantitativ untersucht werden muß, was dann nach den oben S. 785 u. 787 beschriebenen Methoden geschehen kann.

In den meisten Fällen kommt es nur auf den Gehalt an Erdalkalien an, im wesentlichen den Bikarbonaten und Sulfaten von Kalk und Magnesia. Man bezeichnet den Gehalt an diesen Verbindungen als die Härte des Wassers und drückt ihn in Einheiten von CaO auf 100000 Wasser aus, indem man auch die Mangnesiasalze als ihr Äquivalent von CaO verrechnet. Je 1 Teil CaO in 100000 Wasser, oder 0,010 g CaO in 1 l, bedeutet einen deutschen Härtegrad. Über die französischen und englischen Härtegrade s. S. 775.

Als „Gesamthärte“ bezeichnet man sämtliches CaO und MgO, berechnet als CaO; als „bleibende“ oder „permanente“ Härte diejenige, welche nach anhaltendem Kochen des Wassers, Filtration und Ergänzung auf das ursprüngliche Volum durch destilliertes Wasser zurückbleibt; der Unterschied zwischen beiden heißt „vorübergehende“ Härte, und da diese im wesentlichem durch die Ausscheidung von $CaCO_3$ und $MgCO_3$ (oder MgO) verursacht wird, die ursprünglich als Bikarbonate in Lösung waren, die aber durch Titration mit Säuren gleich den Alkalien angezeigt werden, so bezeichnet man sie auch als „Alkalinität“ (vgl. S. 776). Dies ist um so berechtigter, als die eigentlichen Alkalien (Kali oder Natron) in gewöhnlichen Wässern weder als Hydrate noch als

Karbonate vorkommen, was nur bei Mineralwässern oder absichtlich mit Soda versetzten Wässern eintreten kann (s. u.).

Die in früheren Jahren für obigen Zweck allgemein übliche und auch heut noch von Nichtchemikern (Maschineningenieuren u. s. w.) viel ausgeführte Prüfung ist die Härtebestimmung nach dem Clarkschen Seifenverfahren, welche S. 776 ff. beschrieben ist. Die Chemiker üben heut diese Methode nur wenig aus, denn sie ist überhaupt gar kein wissenschaftliches, auf ein bestimmtes Resultat hindeutendes Verfahren, sondern eine roh-empirische Probe, die für die wichtigsten Fälle keine brauchbaren Schlüsse zu ziehen gestattet. Die Resultate sind unter verschiedenen Umständen nicht direkt vergleichbar und die empirischen Korrektionen (S. 778) recht unsicher. Aber auch wenn wir diese gelten lassen wollen, so bleibt noch immer der Übelstand bestehen, daß wir nie wissen können, wie viel der „Härte" auf Kalk, auf Magnesia, auf Karbonate und Sulfate kommt. Wollen wir dies etwas besser, aber auch nur mit roher Annäherung erfahren, so müssen wir neben der Bestimmung der Gesamthärte auch diejenige der Permanenthärte (S. 779 vornehmen, wodurch selbst ein Zeitgewinn für diese Methode illusorisch wird, da die Ausführung der Methode dann ziemlich lange Zeit beansprucht.

Viel genauer, dabei aber auch weitaus einfacher und kürzer ist die Untersuchung des Wassers nach der Wissenschaft entnommenen chemischen Methoden. Für gewöhnliche Zwecke genügen folgende Methoden:

1. Bestimmung der Alkalinität des Wassers durch Titration[1]). Man titriert 200 ccm des Wassers in der Kälte mit Methylorange und $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ N.-Salzsäure bis der erste rötliche Schein auftritt. Bei natürlichen Wässern kann man annehmen, daß hierbei so gut wie ausschließlich das Calcium- und Magnesiumbikarbonat in die entsprechenden Chloride umgewandelt wird. Man berechnet das Resultat als Gramm von $CaCO_3$ im Liter; bei Anwendung von 200 ccm Wasser zeigt also jedes verbrauchte ccm $^1/_5$ N.-Salzsäure immer 0,05006 g $CaCO_3$ (oder 0,02806 CaO) im Liter. Auf diesem Wege erfahren wir auch, ungleich genauer und schneller als durch Seifentitration, die „vorübergehende" Härte des Wassers. Wir brauchen dann nur die für 200 ccm Wasser verbrauchten ccm der $^1/_5$ N.-Salzsäure mit 2,8 zu multiplizieren, um die deutschen Härtegrade zu er-

[1]) Diese Methode wird häufig als Hehnersche bezeichnet, namentlich von englischen und amerikanischen Schriftstellern, ist aber von mir schon 1885 angegeben worden. (Die Wasserversorgung von Zürich, amtliche Schrift, 1885, S. 103.)

fahren (durch Multiplikation mit 5 erfahren wir die französischen, mit 3,5 die englischen Grade).

Bei alkalischen Mineralwässern wird die „Alkalinität" nicht von Erdalkalikarbonaten, sondern vorzugsweise von Soda herrühren; ebenso bei mit Soda gereinigten Brauchwässern. In diesen Fällen wird, nach Ausführung der ersten Operation, das Wasser anhaltend in einer Porzellanschale gekocht, um die Bikarbonate der Erdalkalien vollständig zu zersetzen, das Volum durch dest. Wasser auf das ursprüngliche gebracht und im Filtrat das Na_2CO_3 wie oben bestimmt.

Methylorange ist weitaus der beste Indikator für diesen Fall, und namentlich auch dem Alizarin vorzuziehen (vgl. S. 776), bei dem man ganz ebenso wie beim Phenolphtalein anhaltend kochen muß, mit allen den S. 76 hervorgehobenen Nachteilen. Wer den bei Methylorange freilich weniger in die Augen fallenden Übergang aus gelb in braun nicht gleich von vornherein deutlich sehen kann, muß sich mit Vergleichslösungen helfen, die beide Farben zeigen.

2. Die Gesamtmenge der alkalischen Erden (Kalk und Magnesia) bestimmt man durch Ausfällung derselben mittels Natriumkarbonatlösung in der Hitze, wobei auch das Calciumsulfat in Karbonat übergeht. Man verwendet einen Überschuß von Sodalösung und kocht einige Minuten in einer Porzellanschale. (Glas könnte ein wenig angegriffen werden.) Für ganz genaue Bestimmungen dampft man zur Trockne ein, erhitzt den Rückstand auf etwa 180° und nimmt ihn mit heißem Wasser auf. Der Niederschlag von Erdalkali-Karbonaten wird abfiltriert, mit möglichst wenig kohlensäurefreiem Wasser ausgewaschen, in $^1/_5$ N.-Salzsäure aufgelöst und mit $^1/_5$ N.-Natron und Methylorange zurücktitriert; die verbrauchte Salzsäure ist das Maß für die Erdalkalien, wie oben.

Auch hier wird man zunächst alles auf Kalk verrechnen, wovon jedes ccm der verbrauchten $^1/_5$ N.-Salzsäure 0,00561 g, also bei 200 ccm 0,028 g CaO im Liter anzeigt und, multipliziert mit 2,8, je einen Grad von „Gesamthärte" angibt. Die Reaktion ist natürlich: $CaH_2(CO_3)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,NaHCO_3$ und $CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$. Man kann auch eine gemessene Menge Sodalösung verwenden und deren Überschuß zurücktitrieren. Wenn man in gewöhnlichen (nicht sodahaltigen) Wässern von der hierbei gefundenen Menge von Erdalkalien, berechnet als CaO, die in No. 1 ermittelte „Alkalinität", ebenfalls berechnet als CaO, abzieht, so erhält man diejenige Menge von CaO, welche im Wasser als Sulfat vorhanden war, so daß man für je 28 Teile dieses CaO immer 68 Teile $CaSO_4$ setzen darf.

Bei Gegenwart von Magnesia kann man ebenso verfahren, wird aber hier besser das von Pfeifer und Wartha (Zsch. angew. Ch. 1902,

198) empfohlene Gemisch von gleichen Teilen $^1/_{10}$ N.-Natriumkarbonat und $^1/_{10}$ N.-Natriumhydroxyd anwenden, welches bei genügendem Überschuß des Reagens (50 ccm der gemischten $^1/_{10}$ N.-Lösung auf 200 ccm Wasser wird meist vollkommen ausreichend sein) und bei längerem Kochen die Magnesia als Hydroxyd ausfällt, dessen Löslichkeit in Wasser viel geringer als die des Karbonats ist. Auch hier darf man nie in Thüringer oder Böhmischem Glase kochen, eher in Jenaer Glas, am besten in Berliner Porzellan. S. 843 f. werden wir auf diese Methode und ihre Vereinfachungen zur Bestimmung der Gesamthärte zurückkommen.

3. Bei genaueren Analysen wird man die Sulfate (die man ohne Fehler als Calciumsulfat berechnen kann) in 200 ccm durch Fällung mit Chlorbaryum bestimmen, am besten gewichtsanalytisch nach S. 275, oder, wenn man will, maßanalytisch nach S. 278. Das erstere wird in diesem Falle, bei den geringen Mengen des $BaSO_4$-Niederschlages, kaum mehr Zeit als das letztere beanspruchen und ist dabei viel genauer.

4. Die Magnesia bestimmte man früher nur gewichtsanalytisch, nach vorheriger Ausfällung des Kalks als Oxalats, durch Fällung als Ammonium-Magnesiumphosphat (S. 412). Für genauere Analysen muß dies noch heut geschehen; annähernde Bestimmungen kann man maßanalytisch nach Pfeifer ausführen, wie S. 844 beschrieben.

5. Eisen kann im Wasser leicht in solchen Mengen vorkommen, daß seine Anwendung für Bleichereien, Färbereien, Papierfabriken u. s. w. gefährdet wird. Da seine Bestimmung nach den gewöhnlichen Methoden, z. B. durch Titrieren mit Chamäleon (S. 384), wegen der geringen vorhandenen Menge meist nicht gut angeht, so empfiehlt sich hier die kolorimetrische Bestimmung nach S. 385.

6. Kieselsäure soll nach Reichardt (Chem.-Ztg. 1896, 65) bei ganz weichen Wässern Kesselsteinbildung veranlassen können, doch ist dies jedenfalls ein ganz ausnahmsweiser Fall. Für genauere Untersuchung wird man immerhin auch die Kieselsäure bestimmen, was gewichtsanalytisch nach bekannten Methoden geschieht (vgl. S. 783).

7. Die Chloride werden zwar nicht als Kesselsteinbildner, aber deshalb gefürchtet, weil sie das Eisen angreifen können, und unter ihnen am meisten das Chlormagnesium. Nach Ost (Chem.-Ztg. 1902, 819) wäre dieses sogar der allein schuldige Teil. Es dürfte aber höchst selten im Speisewasser Chlormagnesium in schädlicher Menge auftreten. Nach J. Pfeifer (Zsch. ang. Ch. 1902, 194) setzen sich im Kessel unter dem dort herrschenden Drucke die löslichen Magnesiasalze mit den Kalksalzen in schwer lösliche Magnesiaverbindungen und leicht lösliche Kalksalze um. Die Magnesia wirkt schädlich, weil ihr Karbonat beim Kochen basisch wird, und die frei werdende Kohlensäure die Anfressung des Eisens begünstigt.

8. Saure Wässer sind natürlich zum Kesselspeisen nicht direkt brauchbar, doch kommen sie nur bei Grubenwässern (durch Verwitterung von Kiesen) und Moorwässern vor und sind durch Behandlung mit Kalk leicht unschädlich zu machen.

Besondere Proben stellt man an, um die für die Reinigung des Wassers mit Kalk und Soda zu verwendenden Mengen beider Substanzen zu ermitteln.

1. Man versetzt 200 ccm des Wassers mit klarem Kalkwasser, dessen Titer gegen $^1/_5$ N.-Salzsäure mit Phenolphtalein festgestellt ist. Das zu prüfende Wasser wird ebenfalls mit Phenolphtalein versetzt und das Kalkwasser zugesetzt, bis die erste, kurze Zeit bleibende Rötung eintritt. Hierbei wird Kalk verbraucht, nicht allein zur Umwandlung von Calciumbikarbonat in normales Karbonat, sondern auch zur Sättigung der freien Kohlensäure und zur Fällung von organischen Substanzen etc., was aber im großen ganz ebenso nötig ist, so daß obige Probe den auch im großen zu gebenden Kalkzusatz anzeigt.

Sicherer setzt man einen Überschuß von Kalkwasser zu, läßt dies einige Zeit (bei Abschluß von Luft = Kohlensäure) wirken und titriert dann zurück.

2. Die bei No. 1 bleibende trübe Flüssigkeit wird filtriert und das Filtrat mit $^1/_5$ N.-Natriumkarbonatlösung versetzt, deren Überschuß durch Filtrieren und Rücktitrieren mit $^1/_5$ N.-Salzsäure ermittelt wird. Hierdurch findet man die Menge der Soda, welche man außer dem Kalkwasser im großen zusetzen muß, um das Calciumsulfat zu zersetzen. Andere ziehen es vor, das Wasser mit überschüssiger, titrierter Natriumkarbonatlösung zur Trocknis zu verdampfen, auf 150—180° zu erhitzen (J. Pfeifer, Zsch. angew. Ch. 1902, 193), um das Magnesiumkarbonat zu zerstören und unlöslich zu machen, dann den Rückstand mit kohlensäurefreiem Wasser zu behandeln, zu filtrieren und den Überschuß der Soda in der Lösung zu bestimmen.

Vignon und Meunier (Compt. rend. **128**, 683; Ch. Cbl. 1899, I, 901) ermitteln zuerst den Kalkverbrauch für Bindung der freien und halbgebundenen Kohlensäure wie folgt. Man mischt 50 ccm des Wassers mit 50 ccm frisch destilliertem Alkohol (was die Ausfällung des $CaCO_3$ befördert) und setzt nach dem Abkühlen 10 Tropfen einer 5 proz. alkoholischen Phenolphtaleinlösung zu, dann aus einer Bürette Kalkwasser (von 1,8 g $Ca(OH)_2$ pro l bei 15°) unter Schütteln, bis bleibende Rotfärbung entsteht; zu vergleichen mit einem Typ, hergestellt aus destilliertem Wasser, wie oben, mit Zusatz von 1 ccm Kalkwasser. Wenn die verbrauchten ccm Kalkwasser = n, so ist die freie und halbgebundene CO_2 in 1 l =

$$\text{Vol. } CO_2 = \frac{n \times 1{,}8 \times 22 \times 1000}{50 \times 37 \times 1{,}9774} = 300\ \frac{n \times 1{,}8}{50} = 10{,}8\ n.^{1})$$

Für 1 Liter CO_2 muß man je 2,51 g CaO zur Reinigung des Wassers verwenden.

In einer anderen Probe bestimmt man die zur Umwandlung der Chloride und Sulfate von Calcium und Magnesium in Karbonate erforderliche Menge Soda durch 5 Minuten langes Kochen von 50 ccm des Wassers in einer Nickelschale, Wiederauffüllen auf 50 ccm mit dest. Wasser, Zusatz von 50 ccm Alkohol, von Phenolphtaleinlösung wie oben und dann von einer Lösung von 1 g Na_2CO_3 in 1 l Wasser, bis Rötung gleich einem Typ entstanden ist, den man aus dest. Wasser mit 3 ccm der Sodalösung hergestellt hat. Ist n die verbrauchten ccm Sodalösung, abzüglich 3, so braucht man an Soda pro l Wasser 0,02 n Gramm Soda.

Wenn man mit Soda allein (im Dampfkessel selbst) reinigen will, so muß man dem Speisewasser die soeben ermittelte Menge von Soda für dessen Gehalt an Chloriden und Sulfaten regelmäßig zusetzen: außerdem noch 4,76 g pro l CO_2, aber dies nur ein- für allemal entsprechend dem Inhalt des Dampfkessels, da dieser Teil der Soda sich beständig regeneriert, indem das Calcium- und Magnesiumbikarbonat, unter Niederschlagung von $CaCO_3$ und $MgCO_3$, Natriumbikarbonat bilden, das sich in Na_2CO_3, H_2O und CO_2 spaltet. (Für Magnesia stimmt dies nicht ganz.)

Ein anderes Verfahren, ohne besondere Vorzüge, beschreibt Gröger (Zsch. angew. Ch. 1891, 220).

Wehrenpfennig (Organ f. Eisenbahnwesen 1893) bestimmt zunächst wie oben die Karbonate durch Methylorange und $^1/_5$ N.-Salzsäure. Die Kohlensäure wird durch Kochen verjagt und alkoholisches $^1/_5$ N.-Natron und Phenolphtalein bis zur Rötung zugesetzt, was den Punkt anzeigen soll, wo die Magnesia, aber noch kein Kalk, ausgefällt ist; die erstere wird dann im Filtrat durch Rücktitrierung des Ätznatrons, der letztere nach nochmaligem Aufkochen, Zusatz von Soda, Filtrieren und Titrieren der überschüssigen Soda bestimmt. Diese Trennung von Kalk und Magnesia ist aber ganz ungenau, wie Pfeifer mit Recht hervorhebt.

Die Methode von L. W. Winkler (Zsch. anal. Ch. 1901, 82) besteht in der Titrierung von Kalk allein mit Kaliumoleatlösung (nach vorherigem Zusatz von Seignettesalz und Kaliumhydroxyd, dann von Kalk und Magnesia zusammen, ebenfalls durch Kaliumoleat, aber nach

---

[1]) Im Original ist obige Formel durch einen augenscheinlichen Druckfehler (der im Ch. Cbl. wiederholt ist) schlimm entstellt. Im mittleren Ausdrucke steht nämlich 0,3 statt 300.

vorherigem Zusatz von ammoniakalischer Ammoniumchloridlösung (vgl. S. 778). Nach Grittner (Zsch. angew. Ch. 1902, 847) gibt diese Methode häufig keine brauchbaren Resultate.

Pfeifer (a. a. O.) macht auf die längst festgestellte und trotzdem häufig übersehene Tatsache aufmerksam, daß die Magnesia aus ihren Verbindungen durch überschüssiges Kalkwasser als $Mg(OH)_2$ niedergeschlagen wird und daher durch Rücktitrierung des nicht verbrauchten Kalks im Filtrat bestimmt werden kann.

Er faßt die Vorgänge bei der Wasserreinigung in folgenden Gleichungen zusammen, die das wirkliche Verhalten der Magnesia berücksichtigen:

1. $CaH_2(CO_3)_2 + CaO = 2\,CaCO_3 + H_2O$,
2a. $MgH_2(CO_3)_2 + CaO = MgCO_3 + CaCO_3 + H_2O$,
2b. $MgCO_3 + CaO = MgO + CaCO_3$,
3. $CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$,
4a. $MgCl_2 + CaO = MgO + CaCl_2$,
4b. $CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCo_3 + 2\,NaCl$.

Man muß also auf jedes Mol. der Bikarbonate 1 Mol. CaO, und auch auf jedes Mol. MgO, gleichviel in welcher Verbindung, 1 Mol. CaO berechnen[1]), ferner auf je 1 Mol. der die permanente Härte bedingenden Verbindungen 1 Mol. Na_2CO_3. Das heißt: an Kalk für jeden Grad temporäre Härte (deutsche Grade von 10 mg CaO im Liter) 10 mg CaO, und außerdem für je 40 mg MgO immer 56 mg CaO, oder pro mg Mg: 1,4 mg CaO. An Soda für jeden Grad permanenter Härte: $\frac{106}{56} \times 10 = 18{,}9$ mg Na_2CO_3 pro Liter.

Die Härte selbst bestimmt Pfeifer (nach Wartha) wie folgt. 100 ccm Wasser, mit etwas Alizarin versetzt, werden kochend mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure titriert, bis die rote Farbe in gelb umschlägt und auch nach anhaltendem Kochen nicht wiederkehrt. [Ungleich schneller und faktisch genauer kommt man durch kaltes Titrieren mit Methylorange zum Ziele vgl. S. 838 f. Jedenfalls darf man obiges Kochen nicht in Glasgefäßen vornehmen. G. L.] Jedem ccm der $^1/_{10}$ N.-Salzsäure entspricht 2,8 mg CaO, also erhält man die Alkalinität oder temporäre Härte durch Multiplikation der verbrauchten ccm mit 2,8. Das neutralisierte Wasser wird nun mit einem Überschuß eines Gemisches von gleichen Teilen $^1/_{10}$ N.-NaOH und $^1/_{10}$ N.-Na_2CO_3 versetzt, einige Minuten gekocht, abgekühlt, auf 200 ccm aufgefüllt und in 100 ccm des Klaren das überschüssige

[1]) Dies stimmt nicht ganz, da man auch für die freie CO_2 des Wassers Kalk braucht, den man also besser nach S. 841 ermittelt. G. L.

Alkali durch Titrieren mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure und Methylorange bestimmt. Die verbrauchten ccm von $^1/_{10}$ N.-Alkali, bezogen auf 200 ccm des Filtrates (= 100 ccm des ursprünglichen Wassers) und multipliziert mit 2,8, ergeben die Gesamthärte in deutschen Graden, woraus man durch Subtraktion der temporären Härte die permanente Härte bekommt. Sollte die Gesamtstärke geringer als die Alkalinität sein, so ist das Wasser sodahaltig, und braucht man dann zur Reinigung desselben nur Kalk.

Als unbedingt falsch bezeichnet Pfeifer die Identifizierung der permanenten Härte mit derjenigen des andauernd ausgekochten Wassers; man dürfte dies nur die scheinbare permanente Härte nennen, da die Löslichkeit des Magnesiumkarbonates mit der Temperatur sehr wechselt und man daher ziemliche Unterschiede findet, je nachdem man heiß oder kalt filtriert. Man soll also als permanente Härte nur diejenige bezeichnen, die durch andere Körper als die kohlensauren Erdalkalien veranlaßt wird.

Zur Bestimmung der Magnesia soll man 100 ccm Wasser, wie bei der Härtebstimmung, unter Zusatz von Alizarin mit $^1/_{10}$ N.-Säure kochend titrieren, das nunmehr kohlensäurefreie Wasser mit ausgekochtem destillierten Wasser in einen 200 ccm-Kolben spülen, der Gesamthärte entsprechend mit überschüssigem (25—50 ccm) gemessenen Kalkwasser versetzen, bis 5 ccm über die Marke auffüllen, gut umschütteln, einige Minuten abkühlen lassen, durch ein großes Faltenfilter gießen und in 100 ccm des Filtrats den nicht verbrauchten Kalk zurückmessen. Jedem ccm $^1/_{10}$ N.-Kalk entspricht 2,0 mg MgO. Die Kalklösung selbst muß durch einen ganz ebenso ausgeführten blinden Versuch auf ihren Gehalt geprüft werden.

Man kann auch sämtliche Daten in einer einzigen Operation bestimmen, wenn man zur Härtebestimmung eine Soda-Ätznatronlösung verwendet, in der man durch Titrieren nach Zusatz von Phenolphtalein und Methylorange nacheinander den Gehalt an NaOH und Na_2CO_3 ermittelt hat (vgl. S. 86 u. 87) und nach Fällung von Kalk und Magnesia im Filtrate von neuem das NaOH und Na_2CO_3 bestimmt. Man titriert also das Wasser kochend mit $^1/_{10}$ N.-Säure, spült in den Meßkolben, setzt die Soda-Ätznatronlösung zu, füllt auf 205 ccm auf; läßt abkühlen, wo dann das Volum auf 200 ccm kommt, und titriert 100 ccm des Filtrats wie oben erst mit Phenolphtalein, dann mit Methylorange zurück. Dann zeigt die erste Titration die temporäre Härte, das verbrauchte Gesamtalkali die Gesamthärte, das verbrauchte Ätznatron die Magnesia, die verbrauchte Soda den Kalk an. Dieses Verfahren gibt jedoch nur annähernde Resultate, da der Umschlag des Phenolphtaleins bei der Soda-Ätznatronlauge zu allmählich ist. In der Tat ist der Umschlag ganz

ungenau, wenn man nicht nahe an 0° arbeitet und großen Überschuß an Kochsalz zusetzt; vgl. S. 88.

Grittner (a. a. O.) und Procter (J. Soc. Chem. Ind. 1904, 8) haben mit der kombinierten Pfeifer-Warthaschen Methode gute Resultate bekommen. Blacher (Sep.-Abdr. aus Rigaer Industrie-Zeitung 1902, No. 23 und 24) tadelt verschiedenes daran, insbesondere, daß die Fällung von Kalk und Magnesia aus ihrer ohnehin verdünnten Lösung durch die Verdünnung auf das doppelte Volum unvollständig gemacht wird. Auch zieht er schon für die erste Härtebestimmung die von mir empfohlene Methode (vgl. S. 838) und für die Bestimmung von NaOH neben Na_2CO_3 die von mir S. 86 erwähnte Baryumchlorid-Methode vor. Er verfährt also wie folgt. 100 ccm des Wassers werden in einem Erlenmeyer-Kolben mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure und Methylorange kalt titriert; jedes ccm der Säure $\times$ 2,8 gibt die temporäre Härte in deutschen Graden an. 200 ccm des Wassers werden ebenso behandelt, aber einige Tropfen der Säure im Überschuß zugesetzt, um Einwirkung auf das Glas beim Kochen zu vermeiden. Dann kocht man auf einem Siedebleche bis auf 40—50° ccm ein, kühlt ab, spült in einen 100 ccm-Kolben, der durch eine besondere Marke das Volum von 100 ccm kalten Wassers bei Siedehitze anzeigt, neutralisiert genau, kocht auf, setzt 2 $\times$ 20 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen $^1/_{10}$ N.-NaOH und $^1/_{10}$ N.-Na_2CO_3 zu, kocht wieder auf, füllt mit völlig neutralem, siedendem destillierten Wasser bis zur Marke, schüttelt um, gießt durch ein Faltenfilter, unter Verwerfung der ersten 10—20 ccm, in einen verschließbaren Kolben und läßt diesen in fließendem Wasser abkühlen. Inzwischen bereitet man eine neutrale Baryumchloridlösung aus 10 ccm einer 10 proz. Lösung von $BaCl_2$ und 40 ccm Wasser, die man mit Methylorange und $^1/_{10}$ N.-Salzsäure kalt neutralisiert und zum Kochen bringt. In diese gießt man genau 50 ccm des oben erwähnten abgekühlten Filtrats, setzt Phenolphtalein zu, titriert noch warm mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure bis zur Entfärbung (= NaOH) und darauf mit Methylorange und Phenolphtalein bis zur Rötung (= Na_2CO_3). Hier ist also jede Berührung der Flüssigkeit mit den Gasen des Bunsenbrenners u. s. w. verhütet. Durch einen blinden Versuch bestimmt man in der Soda-Natronlauge den Gehalt an OH und HCO_3-Ionen wie oben und ermittelt durch Subtraktion die oben durch MgO niedergeschlagenen OH-Ionen und die durch CaO niedergeschlagenen HCO_3-Ionen. Die Differenz der ccm $\times$ 0,28 im ersten Falle gibt die Magnesia- bezw. Gesamthärte, woraus sich die Kalkhärte durch Subtraktion ergibt.

Mir scheint folgende Kombination der Verfahren von Pfeifer und Blacher ein zweckmäßiges, vereinfachtes Verfahren zur Ermittelung der Gesamthärte, neben dem oben S. 839 beschriebenen. Man übersättigt

200 ccm des Wassers schwach mit Salzsäure, kocht auf 40—50 ccm ein, spült in einen 100 ccm-Kolben mit wie gewöhnlich kalt angestellter Marke, neutralisiert nach Zusatz von Methylorange genau mit Natronlauge, setzt 40 ccm eines Gemisches aus gleichen Volumen von $^1/_{10}$ N.-Natron und $^1/_{10}$ N.-Natriumkarbonat zu, kocht auf, läßt abkühlen, füllt mit dest. Wasser bis zur Marke, gießt durch ein trockenes Faltenfilter und titriert in 50 ccm des Filtrates das unverbrauchte Alkali mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure und Methylorange zurück. Die hierbei verbrauchten ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure werden mit 2 multipliziert und von 40 abgezogen, was das zur Fällung der Erdalkalien in 200 ccm Wasser verbrauchte Alkali in ccm ergibt. Durch Multiplikation dieser Zahl mit 1,4 erfährt man die Gesamthärte in deutschen Graden. Will man die Magnesia besonders bestimmen, so kann man das Filtrat nach Pfeifers Methode (S. 844) untersuchen.

Abwässer.

Von

Dr. **E. Haselhoff,**

Vorsteher der landw. Versuchsstation und Privatdozent a. d. Kgl. Universität in Marburg.

Die Abwässer besonders der chemischen Groß- und Kleinindustrie sind so außerordentlich verschieden, daß es kaum durchführbar erscheint, die Methoden für eine analytische Prüfung derselben in kurz gedrängter Form anzugeben.

Man kann die Abwässer unterscheiden in solche mit vorwiegend mineralischen Bestandteilen und in solche mit stickstoffhaltigen organischen Stoffen. Die Untersuchung der Abwässer ersterer Art ist im wesentlichen dieselbe wie bei Trinkwasser, indem dabei nur der durch die betreffende Industrie bedingte abnorme Bestandteil besonders zu berücksichtigen ist. Die Abwässer mit vorwiegend stickstoffhaltigen organischen Stoffen erfordern verschiedentlich andere Untersuchungsmethoden als wie gewöhnliches Wasser und diese abweichenden Methoden müssen näher besprochen werden.

Bevor ich auf die Untersuchung der Abwässer eingehe, will ich kurz vorausschicken, auf welche Bestandteile bei den verschiedenen Abwässern im wesentlichen zu achten ist, wobei ich jedoch die Bemerkung nicht unterlassen will, daß bei der Verschiedenheit der Abwässer diese Angaben auf Vollständigkeit keinen Anspruch machen können[1]).

I. Abwässer mit vorwiegend mineralischen Bestandteilen aus:

1. Steinkohlengruben: Chlornatrium, Chlorbaryum, Chlorcalcium, Chlorstrontium, Chlormagnesium, Ferro- und Ferrisulfat, freie Schwefelsäure.

2. Strontianitgruben: Strontium-, Calcium- und Magnesiumkarbonat bezw. -sulfat.

[1]) J. König, Die Verunreinigung der Gewässer, deren schädliche Folgen nebst Mitteln zur Reinigung der Schmutzwässer. J. Springer, Berlin, 2. Aufl., 1899.

3. Salinen und Soolquellen: Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlorstrontium und Chlormagnesium.

4. Chlorkaliumfabriken, Salzsiedereien, Chlorkalkfabriken: Chlorcalcium, Chlormagnesium und in letzterem Falle außerdem Manganchlorür.

5. Schwefelkiesgruben, Schwefelkieswäschereien, Schutthalden von Steinkohlenzechen: freie Schwefelsäure, Ferrosulfat und bisweilen Zinksulfat.

6. Zinkblendegruben, Galmeigruben, Zinkblendepochwerken: Zinksulfat, Zinkbikarbonat.

7. Drahtziehereien: Je nach der Beizflüssigkeit: freie Schwefelsäure oder freie Salzsäure und Ferro- und Ferrisulfat oder Ferro- und Ferrichlorid.

8. Verzinkereien: freie Salzsäure, Ferrochlorid.

9. Messinggießereien, Silberbeizereien: freie Schwefelsäure, Kupfersulfat.

10. Kiesabbränden: Je nach dem verwendeten Material die Sulfate von Eisen, Zink oder Kupfer, freie Schwefelsäure.

11. Soda- und Pottaschefabriken: Schwefelcalcium, Schwefelnatrium, Natrium- und Calciumpolysulfide, Chlorcalcium, freier Kalk.

12. Schlackenhalden: Schwefelcalcium, Schwefelnatrium.

13. Bleichereien: Chlorcalcium, unterchlorigsaures Calcium.

14. Gasfabriken und Kokereien: Schwefelcalcium, Schwefelammonium, Rhodancalcium, Rhodanammonium, Phenol.

15. Blutlaugensalzfabriken: Schwefel- und Cyanverbindungen.

16. Farbenfabriken, Färbereien: neben Farbstoffen besonders Beizen, Zink-, Zinn-, Blei-, Kupfer- und Chromoxyd, Antimon, Arsen.

17. Galvanisierungsanstalten: Cyankalium, freie Säuren.

II. Abwässer mit vorwiegend stickstoffhaltigen organischen Stoffen.

Hierhin gehören die städtischen Abwässer, die Abgänge aus Schlachthäusern, Zucker- und Stärkefabriken, Bierbrauereien, Brennereien, Molkereien, Strohpapierfabriken, Wollwäschereien, Tuchfabriken, Leimsiedereien, Gerbereien u. s. f.

Bei allen diesen Wässern handelt es sich besonders um die suspendierten und gelösten organischen Stoffe, um die Menge des zur Oxydation dieser Stoffe notwendigen Sauerstoffs und um den Gehalt an Stickstoff in seinen verschiedenen Formen. Im einzelnen ist noch bei Bierbrauerei- und Brennereiabwässern auf Hefezellen und ferner auf Gummi und Zucker Rücksicht zu nehmen. Letztere beiden Bestandteile sind auch in den Abgängen der Stärkefabriken zu beachten. Die Abwässer aus Wollwäschereien und Tuchfabriken sind noch besonders auf

Fette, Seifen und Arsen zu prüfen. Auch bei den Abwässern aus Gerbereien ist eine Prüfung auf Arsen, ferner Schwefelnatrium bezw. Schwefelcalcium notwendig.

Diese kurze Übersicht gibt uns ein ungefähres Bild von der Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung der Abwässer. Es bedarf keiner weiteren Auseinandersetzung, daß selbst in demselben Betriebe die Abwässer nicht immer von gleicher Zusammensetzung sein werden, ja daß es vorkommen kann, daß sich die Zusammensetzung der Abwässer eines Betriebes sogar innerhalb kurzer Zeiträume mehrmals ändert. Daraus folgt, wie außerordentlich wichtig es für die richtige Beurteilung eines Abwassers ist, daß die Proben desselben für die Untersuchung sachgemäß entnommen werden. In der falschen Probenahme ist viel öfter der Grund für eine unrichtige Beurteilung eines Abwassers zu suchen als in der Untersuchung selbst.

Probenahme.

Es ist selbstverständlich, daß die für die Probenahme verwendeten Gefäße (Flaschen) und Korke rein sein müssen; Flaschen und Korke werden weiterhin noch mit dem zu untersuchenden Wasser mehrmals aus- und abgespült, bevor man die Flaschen mit dem betreffenden Wasser füllt. Für die Entnahme von Wasserproben hat Friedr. C. G. Müller eine Vorrichtung konstruiert, die zum Schöpfen von Wasserproben aus beliebiger Tiefe dienen kann. Der Apparat ist einfach, dabei bequem und zuverlässig. Müller beschreibt denselben in folgender Weise[1]): Der in eine 2 kg schwere Bleiplatte *A* (Fig. 173) gelötete Bügel *B* wird mittels einer Spiralfeder *E* und des Karabinerhakens *F* an einer Lotleine aufgehängt. Im Bügel kann eine Flasche *D* von 400 ccm mit Hilfe der Klemmvorrichtung *C* befestigt werden. Die Flasche wird mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen versehen und die beiden Bohrungen mit dem U-förmigen Stöpsel *H* verschlossen. Letzterer sitzt an der Kette *J*, welche nicht völlig gespannt durch die Spirale hängt und mit ihrem oberen Ende an *F* befestigt ist.

Fig. 173.

Es ist einleuchtend, daß, wenn diese Vorrichtung ins Wasser hinabgelassen ist, ein kurzer Ruck an der Leine das Herausziehen des Stöpsels *H*

[1]) Forschungsber. a. d. biolog. Station zu Plön 1903, **10**, 189.

zur Folge hat, da ja die Spiralfeder sich langzieht, ohne daß die daran hängende träge Masse gleich nachfolgt. Nach Entfernung des Stöpsels dringt aber das Wasser durch das in der einen Bohrung steckende Röhrchen *G* ein, während die Luft durch die andere Bohrung entweicht. Nach spätestens 80 Sekunden kann die Flasche gefüllt emporgezogen werden.

Auf eine andere von Müller konstruierte Vorrichtung für die Entnahme von Wasserproben, besonders bei Benutzung des „Tenax"-Apparates (vgl. S. 866), kann nur verwiesen werden.

Für die Untersuchung sind in jedem Falle von einem Wasser 2 bis 4 l zu entnehmen.

Sobald es sich um eine für Gerichte und Verwaltungsbehörden erforderliche Begutachtung eines Abwassers handelt, können nur die von dem Sachverständigen selbst entnommenen Proben maßgebend sein.

Bei der Probenahme eines Abwassers kommt es vor allem darauf an, daß die entnommene Probe auch wirklich eine gute Durchschnittsprobe des Abwassers darstellt. Es ist deshalb notwendig, festzustellen, ob das Abwasser ständig und stets in derselben Zusammensetzung abfließt, oder ob sich die Zusammensetzung im Laufe des Tages ändert, oder schließlich, ob das Abwasser nur zeitweise und nicht beständig den ganzen Tag über abfließt. Im ersteren Falle, wo das Abwasser den ganzen Tag über in gleicher Beschaffenheit abfließt, ist es gleichgültig, zu welcher Tageszeit die Probe entnommen wird. Ändert sich aber die Zusammensetzung tagsüber, so wird man zweckmäßig in der Weise verfahren, daß man innerhalb kurzer Zwischenräume (etwa alle 10—15 Minuten) Proben mittels eines Schöpfgefäßes nimmt, diese Einzelproben in einem größeren, gut gereinigten und darauf mit dem betreffenden Abwasser wiederholt ausgespülten Fasse sammelt, nach Beendigung der Probenahme gut durchmischt und von diesem gesammelten Wasser nur eine Probe für die Untersuchung entnimmt. Man kann in diesem zweiten Falle auch in der Weise verfahren, daß man alle 10—15 Minuten während etwa 2 Stunden und zu verschiedenen Tageszeiten Einzelproben entnimmt, diese letzteren später zusammenmischt und dieses Gemisch zur Untersuchung verwendet.

Wenn das Abwasser nur zu gewissen Tageszeiten abgelassen wird, so muß eben zu dieser Zeit die Probe entnommen werden. Wechselt die Zusammensetzung, so ist während jeden Ablassens des Wassers eine Probe zu entnehmen und das Gemisch der Einzelproben im Verhältnis der absoluten Wassermengen zur Untersuchung zu verwenden.

Hat die Untersuchung den Zweck, die Wirkung eines Reinigungsverfahrens festzustellen, so ist darauf zu achten, daß das gereinigte ab-

[1]) Der Apparat ist von Max Kaehler und Martini in Berlin zu beziehen.

fließende Wasser auch dem ungereinigten Abwasser entspricht. Um dieser Forderung zu genügen, ist zu ermitteln, wieviel Zeit das Abwasser zum Durchfließen der Reinigungsanlage gebraucht; dieselbe Zeit muß auch zwischen dem Anfange der Probenahme des ungereinigten Wassers und dem Anfange der Probenahme des gereinigten Wassers liegen. Selbstredend ist bei der Entnahme der Probe des gereinigten Wassers genau in derselben Weise zu verfahren, wie die Probenahme des ungereinigten Wassers gehandhabt ist.

Bei dem Einfluß eines Abwassers in einen öffentlichen Flußlauf handelt es sich meistens um den Nachweis, ob das Flußwasser durch die Aufnahme des Abwassers eine für bestimmte Zwecke schädliche Beschaffenheit angenommen hat. Der Nachweis von schädlichen Bestandteilen in dem Abwasser genügt hier allein nicht. Man hat in diesem Falle einmal oberhalb und ferner unterhalb der Einmündungsstelle Proben zu entnehmen. Dabei ist zu beachten, daß das Wasser oberhalb der Einmündungsstelle nicht infolge Rückstaues mit dem betreffenden Abwasser vermischt ist; ferner ist zu berücksichtigen, ob nicht etwa schon oberhalb der Einmündungsstelle des fraglichen Abwassers irgend welche Zuführung von Abwässern zu dem Flußlauf stattgefunden hat. Die Probeentnahme unterhalb der Einmündungsstelle darf erst an der Stelle des Flußlaufes stattfinden, wo eine vollkommene Vermischung des Abwassers mit dem Flußwasser eingetreten ist. Letztere wird durch Krümmungen im Flußlauf, Stauwerke, Sträucher u. s. f. gefördert. Bei einem ruhigen Flußlauf mit geringer Stromgeschwindigkeit kann eine gute Durchmischung unter Umständen erst nach meilenweitem Fließen eintreten. Auch bei der Probenahme unterhalb der Einmündungsstelle des fraglichen Abwassers ist festzustellen, ob nicht zwischen der Einmündungs- und Probenahmestelle noch andere Zuflüsse zu dem Flußlaufe vorhanden sind; in diesem Falle sind von jedem Zuflusse Proben zu entnehmen und in sachgemäßer Weise zu untersuchen.

Es empfiehlt sich, von den beiden Seiten und aus der Mitte des Flußlaufes, von der Oberfläche und aus größerer und geringerer Tiefe des Wassers Proben zu entnehmen, diese Einzelproben zu mischen und diese zusammengemischte Probe für die Untersuchung zu verwenden. Eine derartig verteilte Entnahme von Proben ist besonders bei stillstehenden Gewässern, bei Teichen oder Seen angebracht.

In manchen Fällen, besonders bei einem fließenden Gewässer mit vielen, rasch wechselnden Zuflüssen von Abwässern, kann man auch die Größe der Beeinflussung bezw. der Verunreinigung durch ein Abwasser in der Weise finden, daß man neben der jedesmaligen Zusammensetzung die Menge des Wassers sowohl des Flusses, wie der einzelnen Zuflüsse bestimmt und hieraus die Größe der Verunreinigung bei Niedrig-, Mittel-

und Hochwasser berechnet. Die Wassermengen läßt man am zweckmäßigsten durch einen Hydrotechniker feststellen.

Unter Umständen gibt auch die Untersuchung des Schlammes oder der auf Steinen und Pflanzen haftenden Überzüge oder der beschädigten Pflanzen und Bäume oder der eingegangenen Fische Aufschluß über die Ursache einer etwaigen Verunreinigung. Auch die Fauna und Flora der Gewässer ist bei der Probenahme zu beachten.

Chemische Untersuchung.

Die chemische Untersuchung hat sich nur auf diejenigen Bestandteile zu erstrecken, welche für die vorgelegte Frage in Betracht kommen.

a) Vorprüfung an Ort und Stelle.

Die Vorprüfung an Ort und Stelle hat sich auf folgende Punkte zu richten:

1. Äußeres Ansehen des Wassers; ob klar, getrübt, gefärbt etc. Inwieweit ein getrübtes oder gefärbtes Wasser schädlich ist, kann erst durch die Untersuchung der die Trübung verursachenden Schwebestoffe festgestellt werden; das trübe Aussehen eines Wassers an sich ist nicht entscheidend für die Frage, ob ein Wasser schädlich ist oder nicht.

2. Geruch; ob nach Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure, freiem Chlor, Ammoniak, Rüben, Hefenwasser etc.

3. Reaktion, welche durch Lackmuspapier zu ermitteln ist, indem man letzteres direkt in das fließende Wasser hält.

4. Temperatur, welche man in der Weise bestimmt, daß man ein empfindliches Thermometer so lange in das fließende Wasser hält, bis der Stand des Quecksilbers konstant ist; die Prüfung hat an verschiedenen Stellen bezw. Tiefen des Wassers zu geschehen.

5. Salpetrige Säure; es genügt die qualitative Prüfung mit Jodkalium, Stärkelösung und verdünnter Schwefelsäure oder mit Metaphenylendiamin.

6. Freie Gase und flüchtige Säuren. Sollen Sauerstoff, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Chlor, Salzsäure u. s. w. quantitativ bestimmt werden, so müssen die Stoffe entweder an Ort und Stelle bestimmt oder doch so gebunden werden, daß sie auf dem Transport keine Veränderung erleiden. So kann Sauerstoff nach der Methode von L. W. Winkler (S. 817) oder Friedr. C. G. Müller, Kohlensäure durch

Zusatz von kohlensäurefreiem Kalkwasser, Schwefelwasserstoff durch Zusatz von Kadmiumchlorür oder arsenigsaurem Natrium und Alkali, Salzsäure durch Silberlösung u. s. w. gebunden werden und die weitere Untersuchung, wie unten näher angegeben, im Laboratorium ausgeführt werden.

7. Die bakteriologische Untersuchung muß an Ort und Stelle am besten in Petrischen Schalen angestellt und später im Laboratorium fortgesetzt werden (vgl. S. 825 ff.).

b) Untersuchung im Laboratorium.

Die Untersuchung im Laboratorium hat stets möglichst bald nach der Probenahme zu erfolgen, besonders dann, wenn das Abwasser viele organische Stoffe enthält, denn diese organischen Stoffe zersetzen sich leicht, indem einerseits organische Stoffe gasifiziert, andererseits suspendierte organische Stoffe gelöst oder unlösliche organische Stoffe ausgeschieden werden. Kann die Untersuchung nicht sofort nach der Probenahme ausgeführt werden, so ist hierauf bei der Beurteilung des Wassers Rücksicht zu nehmen oder noch bei der Probenahme ein Zusatz konservierender Mittel vorzunehmen. Solche Konservierungsmittel sind: verdünnte Schwefelsäure oder Chloroform, erstere als Zusatz zu filtriertem Abwasser, in welchem die Oxydierbarkeit, die organischen Stickstoffverbindungen, das Ammoniak und der organische Kohlenstoff bestimmt werden sollen, letzteres als Zusatz zu dem unfiltrierten Wasser da, wo es sich um die Bestimmung des Abdampfrückstandes, der suspendierten Stoffe, des Glühverlustes, der Salpetersäure, der salpetrigen Säure und des Chlors handelt.

Die vorerwähnten Vorprüfungen an Ort und Stelle sind möglichst zu wiederholen und zu kontrollieren. Bezüglich des Geruches sei hier darauf hingewiesen, daß derselbe häufig erst durch Erwärmen auf 40 bis 50° oder durch Umschwenken einer kleinen Probe in einem Becherglase bemerkbar wird.

Werden in einem Streitfalle die Abwässer von verschiedenen Chemikern untersucht, so hat diese Untersuchung stets nach denselben Methoden zu erfolgen; gegebenenfalls sind die anzuwendenden Methoden von den betreffenden Chemikern zu vereinbaren. Die im nachfolgenden angegebenen Methoden haben sich bisher als zuverlässig erwiesen.

1. Abdampfrückstand und Glühverlust.

200 ccm Wasser werden in einer ausgeglühten und gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft; der Rückstand wird im Trockenschrank bei 105—110° C. eine Stunde lang ge-

trocknet, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen. Das Trocknen wird bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt.

Darauf glüht man den Abdampfrückstand in der Platinschale, befeuchtet den Glührückstand mit Ammoniumkarbonat und glüht nochmals schwach. Die Differenz zwischen dem Gewicht des Abdampfrückstandes und des so erhaltenen Glührückstandes bedeutet nach Abzug des Krystallwassers ziemlich genau die Menge der im Wasser enthaltenen organischen Stoffe; der Glührückstand gibt die Menge der wasserfreien Mineralstoffe an.

2. Suspendierte und gelöste organische und unorganische Stoffe.

Je nach dem Gehalt an suspendierten Stoffen werden 200—1000 ccm Wasser durch ein vorher ausgewaschenes, bei 100—105° C. getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, das Filter darauf mit destilliertem Wasser zweimal nachgewaschen, bei 100—105° C. getrocknet, gewogen, eingeäschert und die Asche wieder gewogen. Der Gesamtrückstand gibt die Menge der suspendierten organischen und unorganischen Stoffe an, die Asche, vermindert um die Filterasche, die Menge der unorganischen Stoffe und die Differenz dieser beiden die Menge der organischen Stoffe.

Zur näheren Feststellung der vorhandenen Mineralstoffe wird die Asche in Salzsäure bezw. Salpetersäure gelöst und die Lösung in der üblichen Weise untersucht.

Zur Bestimmung der gelösten Stoffe wird mit dem oben erhaltenen Filtrat inkl. Waschwasser oder mit einem aliquoten Teile desselben, wie unter 1. angegeben ist, verfahren.

Wenn das Wasser schlecht filtriert, so daß eine Veränderung des Wassers während der Filtration zu befürchten ist, so verfährt man zweckmäßig in der Weise, daß man einen Teil des gut gemischten Wassers durch ein trockenes Faltenfilter filtriert und in je 200 ccm dieses filtrierten und ferner auch in 200 ccm des unfiltrierten ursprünglichen Wassers den Abdampfrückstand und Glühverlust in der unter 1 angegebenen Weise ermittelt. Die Differenz der Glühverluste des unfiltrierten und filtrierten Wassers gibt die Menge der suspendierten organischen Stoffe, die Differenz der Glührückstände des unfiltrierten und filtrierten Wassers die Menge der suspendierten anorganischen Stoffe an. Die gelösten organischen und anorganischen Stoffe ergeben sich aus dem Glühverlust und Glührückstand des filtrierten Wassers.

Wenn ein freien Kalk enthaltendes Abwasser vorliegt, so leitet man erst überschüssige Kohlensäure ein und verfährt dann wie sonst; die dem freien Kalk entsprechende Menge Kohlensäure bringt man vom Gesamtrückstand in Abzug.

3. Oxydation des organischen Kohlenstoffs mit Chromsäure nach Degener.

Beim Eindampfen des Wassers verflüchtigt sich ein großer Teil der organischen Stoffe; die zurückbleibenden nicht flüchtigen Kohlenstoffverbindungen kann man durch Oxydation mit Chromsäure und Auffangen der gebildeten Kohlensäure in einem gewogenen Kaliapparat bestimmen. Zu dem Zwecke dampft man je nach dem Gehalt an organischen Stoffen 100—1000 ccm des filtrierten Abwassers auf 20—30 ccm ein, indem man etwa vorhandenen freien Kalk vorher an Kohlensäure bindet. Die eingedunstete Flüssigkeit gibt man in einen Kolben, fügt etwas verdünnte Schwefelsäure zu, erwärmt, saugt die Luft in dem Kolben mehrmals ab, um die Kohlensäure zu entfernen, und läßt erkalten. Darauf gibt man 10 g gepulvertes saures chromsaures Kalium oder 5 g Chromsäure hinzu, verschließt den Kolben mit einem doppeltdurchbohrten Pfropfen, durch dessen eine Öffnung ein Trichterrohr bis auf den Boden der Flasche geht, während durch die andere Öffnung ein Gasableitungsrohr führt, welches mit Chlorcalciumröhren und schließlich mit dem gewogenen Kaliapparat verbunden ist. Durch das Trichterrohr gibt man ein Gemisch von 30 ccm konz. Schwefelsäure und 20 ccm Wasser, erwärmt anfangs schwach auf 40—50° C., nachher beim Aufhören der Gasentwickelung etwa 20 Minuten lang auf 90—95° C. und schließlich kurze Zeit zum Sieden. Darauf wird 15 Minuten lang kohlensäurefreie Luft durchgeleitet. Die Menge der gefundenen Kohlensäure, mit 0,2727 multipliziert, gibt den organisch gebundenen Kohlenstoff.

4. Oxydierbarkeit.

Der Verbrauch an Kaliumpermanganat gibt uns kein absolutes Maß für den Gehalt der oxydierbaren Stoffe in einem Wasser, weil die Oxydationsfähigkeit der organischen Stoffe durch Kaliumpermanganatlösung eine sehr verschiedene und unter den vorgeschriebenen Versuchsbedingungen selten vollständige ist. Immerhin erhält man vergleichbare Werte, wenn es sich um Wässer gleichen oder ähnlichen Ursprunges handelt.

Die Bestimmung der durch Kaliumpermanganat oxydierbaren Stoffe erfolgt stets im filtrierten Wasser. Bei vergleichenden Untersuchungen von gereinigtem und ungereinigtem Wasser ist die Verdünnung zweckmäßig so zu wählen, daß zu dem gleichen Volumen verdünnten Wassers annähernd eine gleiche Anzahl Kubikzentimeter $^1/_{100}$ N.-Chamäleonlösung verwendet wird. Die Verdünnung ist so vorzunehmen, daß die Flüssigkeit beim Kochen mit 20 ccm dieser Chamäleonlösung noch gerötet bleibt. Man führt die Bestimmung sowohl in saurer Lösung (nach

Kubel) wie auch in alkalischer Lösung (nach Schulze) aus. Das erstere Verfahren ist einfacher und gibt etwas konstantere Zahlen; bei dem anderen Verfahren ist aber die Mineralisierung der organischen Substanzen eine vollständigere.

Hinsichtlich der Ausführung der Bestimmungen kann auf die Mitteilungen unter „Trinkwasser" (Seite 780) verwiesen werden. Da bei der Bestimmung der Oxydierbarkeit in Abwässern in den meisten Fällen eine Verdünnung des Abwassers mit destilliertem Wasser erfolgen muß, so sei darauf besonders aufmerksam gemacht, daß das destillierte Wasser niemals frei von organischer Substanz ist. Deshalb schlägt H. Noll[1]) vor, bei der Bestimmung der Oxydierbarkeit in der Weise zu verfahren, daß man den Titer mit destilliertem Wasser bestimmt und nach der Ausführung dieser Bestimmung gleich hinterher nochmals 15 ccm $^1/_{100}$ N.-Oxalsäure zufließen läßt und feststellt, wieviel Permanganatlösung diese verlangen. Die Differenz zwischen diesem und dem ersten Befunde zeigt die Oxydierbarkeit des destillierten Wassers an, welche für die Korrektur bei der Berechnung in Betracht zu ziehen ist.

Aus den in dieser Weise erhaltenen Zahlen für die zur Oxydation der organischen Stoffe notwendige Menge Kaliumpermanganat kann man die im Wasser vorhandene Menge organischer Stoffe in verschiedener Weise zum Ausdruck bringen. Angenommen, es entsprechen 10 ccm Chamäleonlösung genau 10 ccm Oxalsäurelösung und es sind von ersterer 10 ccm durch ursprünglichen Zusatz und 5 ccm durch nachheriges Zurücktitrieren verbraucht, so erfordern die in 100 ccm des untersuchten Wassers vorhandenen organischen Stoffe zur Oxydation 5 ccm Chamäleonlösung oder pro 1 Liter:

$$0{,}316 \times 5 \times 10 = 15{,}8 \text{ mg Kaliumpermanganat}$$
$$\text{oder } 0{,}08 \times 5 \times 10 = 4{,}0 \text{ mg Sauerstoff.}$$

Wenn man nach Wood und Kubel als Norm annimmt, daß 1 Gewichtsteil Kaliumpermanganat im allgemeinen 5 Gewichtsteilen organischer Substanz entspricht, so enthält 1 Liter Wasser:

$$1{,}58 \times 5 \times 10 = 79{,}0 \text{ mg organische Stoffe.}$$

Für die Bestimmung der Oxydierbarkeit dienen in England noch folgende Methoden[2]):

a) Four Hours' Test: 70 ccm Wasser — oder je nach dem Gehalt an oxydierbarer Substanz mehr bezw. weniger — werden mit 10 ccm Schwefelsäure (1 : 3) und 50 ccm Kaliumpermanganatlösung

---

[1]) Zsch. angew. Chem. 1903, 748.

[2]) K. Farnsteiner, P. Buttenberg, O. Korn, Leitfaden für d. chem. Untersuchung von Abwasser 1902.

(10 ccm = 1 mg Sauerstoff) versetzt; diese Mischung bleibt in einer verschlossenen Flasche 4 Stunden stehen bezw. wird bei Gegenwart oxydierbarer suspendierter Stoffe von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Wird die Permanganatlösung vor Ablauf von 4 Stunden merklich blasser, so wird mehr Säure und Permanganatlösung zugesetzt. Nach Ablauf von 4 Stunden gibt man einige Tropfen Jodkaliumlösung (10 Proz.) hinzu. Die Menge des in Freiheit gesetzten Jods wird durch Titration mit einer Lösung von Natriumthiosulfat (1 ccm = 2 ccm Permanganatlösung) erhalten; ferner ergibt sich die unverbrauchte Permanganatmenge, aus der die absorbierte Sauerstoffmenge berechnet wird.

In anderen Fällen wird die Einwirkungsdauer des Permanganats auf 3 Minuten beschränkt und nennt man dann dieses Verfahren dementsprechend Three Minutes' Test.

b) Incubator Test. Zunächst wird eine Bestimmung des dem Permanganat durch die Probe in 3 Minuten entzogenen Sauerstoffs ausgeführt. Hierauf wird eine Flasche vollständig mit der Probe gefüllt, sodann verschlossen 6 oder 7 Tage bei 80° F. im Brutschrank gehalten. Dann wird wieder die in 3 Minuten bewirkte Sauerstoffabsorption bestimmt. Falls Fäulnis stattgefunden hat, wird die in 3 Minuten bewirkte Sauerstoffabsorption infolge der leichteren Oxydierbarkeit der Fäulnisprodukte eine entschiedene Vermehrung aufweisen, im anderen Falle aber, wenn die Probe frisch geblieben ist, wird keine solche Vermehrung oder aber eine geringe Abnahme der Sauerstoffabsorption sich ergeben, letztere infolge der geringen Oxydation der Verunreinigungen während der Aufbewahrung bei Bruttemperatur auf Kosten der Nitrate oder der gelösten in dem Wasser vorhandenen Luft.

c) Die Methode von Tidy ist der unter b) angegebenen ähnlich. Man läßt die Permanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur 2 resp. 3 Stunden auf das angesäuerte Wasser einwirken und bestimmt das unzersetzt gebliebene Kaliumpermanganat in der unter a) angegebenen Weise.

5. Alkalinität.

Die Alkalinität eines Wassers kann durch freien Kalk, Ammoniak etc. bedingt sein. Sie wird durch Titration mit $^1/_{10}$ oder $^1/_5$ N.-Salzsäure und Methylorange als Indikator bestimmt und zwar gibt man sie in mg Ca O pro 1 Liter bezw. in mg der vorherrschenden Base an (vgl. S. 774 u. 828).

6. Freie Säure.

Die freien Säuren lassen sich unter Anwendung von Lackmustinktur als Indikator mit $^1/_{10}$ N.-Lauge titrieren, sobald das Wasser nur Alkalien oder Erdalkalien als Basen enthält. Sind auch Metalloxyde

(Eisen, Zink, Kupfer) vorhanden, so muß man die Gesamtmenge der Säuren und Basen bestimmen, auf Salze umrechnen und den verbleibenden Rest als freie Säure annehmen. Hierbei nimmt man diejenige Säure als ungebunden an, welche nach der Natur des Abwassers als im Überschuß vorhanden anzusehen ist.

7. Stickstoff.

Für die Beurteilung eines Abwassers ist der Gehalt an Gesamtstickstoff sowohl wie auch an den einzelnen Stickstoffverbindungen von besonderer Bedeutung, so daß die Methoden zu ihrer Bestimmung eingehender angegeben werden müssen.

a) Gesamtstickstoff. 250—500 ccm Abwasser werden nach dem Verfahren von Kjeldahl-Jodlbaur mit 25 ccm Phenolschwefelsäure (in 1 l konz. Schwefelsäure 200 g Phosphorsäureanhydrid und 40 g Phenol) in einem Rundkolben von Jenaer Glas von etwa 700 ccm Inhalt auf freier Flamme eingekocht; nach dem Abkühlen setzt man vorsichtig 2—3 g stickstofffreien Zinkstaub und 1 g Quecksilber hinzu, läßt einige Zeit stehen und erhitzt nunmehr, bis die Flüssigkeit farblos erscheint. Darauf wird in üblicher Weise mit Natronlauge destilliert und das übergehende Ammoniak in titrierter Schwefelsäure aufgefangen. Ausführliches in Band II unter „Düngeranalyse".

b) Ammoniak[1]). Die qualitative Prüfung eines Wassers auf Ammoniak erfolgt in der Weise, daß man etwa 100 ccm nach Zusatz von $^1/_2$ ccm Natronlauge und 1 ccm Natriumkarbonatlösung nach dem Absetzen des Niederschlages mit Nesslers Reagens[2]) versetzt. Je nach der Menge des vorhandenen Ammoniaks tritt eine schwachgelbe bis rotbraune Färbung bezw. Fällung ein.

Zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks kann man entweder ein bestimmtes Volumen Abwasser mit gebrannter Magnesia destillieren und das übergehende Ammoniak in titrierter Schwefelsäure auffangen oder aber eine kolorimetrische Bestimmung ausführen. Der Nachteil der ersteren Bestimmungsart liegt darin, daß stickstoffhaltige organische Substanzen zersetzt werden und infolge dessen die Resultate zu hoch ausfallen können.

Das kolorimetrische Verfahren eignet sich aber nur bei nicht zu großen Mengen Ammoniak, da anderenfalls das Abwasser stark zu verdünnen ist und hierdurch zugleich auch der Beobachtungsfehler entsprechend vergrößert wird. Bei dem kolorimetrischen Verfahren ist die jedesmalige Herstellung der Farbentöne aus Lösungen von bekanntem

[1]) Vgl. auch unter Trinkwasser S. 801.
[2]) Vgl. dessen Herstellung S. 801.

Ammoniakgehalt umständlich; diesem Übelstande ist durch ein Kolorimeter mit fester Farbenskala, wie sie J. König hat herstellen lassen, abgeholfen (Chem.-Ztg. 1897, No. 60).

Das Kolorimeter besteht aus 6 Farbenstreifen, welche je die Färbung bei einem bestimmten Ammoniakgehalt angeben; dasselbe ist um eine Achse drehbar. In einen seitlich angebrachten Schirm wird der Zylinder mit der Vergleichsflüssigkeit gestellt; als Zylinder werden die von Hehner gewählt, welche bei 25, 50, 75 und 100 ccm eine Marke haben. In den Zylinder gibt man stets 100 ccm des zu untersuchenden Wassers und die vorgeschriebene Menge Reagentien. Die Farbenstreifen haben dann mit dem Durchmesser und der Flüssigkeitssäule des Zylinders bis 100 ccm gleiche Breite und Höhe, wodurch die Vergleichung erleichtert wird.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 300 ccm Wasser in einem verschließbaren Zylinder mit 2 ccm Natriumkarbonatlösung (2,7 Teile reiner krystallisierter Soda in 5 Teilen Wasser) und 1 ccm Natronlauge (1 Teil Natriumhydrat in 2 Teilen Wasser) versetzt, durchgeschüttelt und zum Absetzen zurückgestellt. Die überstehende Flüssigkeit gießt man klar ab in den Hehnerschen Zylinder; ist die Flüssigkeit nicht klar, so muß sie durch ein vorher durch Auswaschen von Ammoniak befreites Filter filtriert werden. Zu den 100 ccm der Flüssigkeit im Hehnerschen Zylinder fügt man 1 ccm Nesslers Reagens; tritt gleich eine starke, ins Rötliche gehende Färbung ein, so nimmt man 2 ccm derselben, mischt gut und setzt den Zylinder mit der Flüssigkeit in den Schirm, um die Färbung mit den Farbentönen des Kolorimeters zu vergleichen. Würde die Stärke der Färbung über den höchsten Farbenton hinausgehen, so hat man die Versuchsflüssigkeit entsprechend zu verdünnen.

c) Salpetrige Säure. Zum qualitativen Nachweis der salpetrigen Säure[1]) benutzt man das klare oder das durch Zusatz von 3 ccm Sodalösung (1 : 3), 0,5 ccm Natronlauge (1 : 2) und mit einigen Tropfen Alaunlösung (1 : 10) geklärte Wasser. Man versetzt etwa 50 ccm Wasser mit $^1/_2$ ccm Zinkjodidstärkelösung, mischt, gibt 5—6 Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzu und mischt wieder. Je nachdem die Blaufärbung sogleich oder erst nach einigen Minuten eintritt, ist viel oder wenig salpetrige Säure vorhanden; eine nach etwa 5 Minuten auftretende Blaufärbung kann auch durch organische Substanz und Ferrisalze veranlaßt werden. Letztere Fehlerquelle wird bei Anwendung einer schwefelsauren Lösung von Metaphenylendiamin vermieden. Mit 1 ccm dieser Lösung werden in einem hohen Glaszylinder 100 ccm

[1]) Vgl. auch S. 793.

Wasser nach Zusatz von 1—2 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt; je nachdem wenig oder viel salpetrige Säure vorhanden ist, entsteht eine braune bis gelbbraune, selbst rötliche Färbung eines Azofarbstoffes.

Die quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure erfolgt zweckmäßig auf kolorimetrischem Wege. Die genaueste kolorimetrische Bestimmung der salpetrigen Säure durch das Griesssche Reagens von G. Lunge und Lwoff ist schon S. 380 angegeben und sei deshalb hier darauf verwiesen. Auch das auf Veranlassung von J. König in ähnlicher Weise wie für die Ammoniakbestimmung hergestellte Kolorimeter leistet sehr gute Dienste. Bei der Ausführung der Bestimmung bringt man 100 ccm des zu untersuchenden klaren oder in obiger Weise geklärten Wassers in den Hehnerschen Zylinder, setzt 3 ccm der Zinkjodidstärkelösung, sowie 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) hinzu und beobachtet die Färbung. Hierbei ist zu beachten, daß die Stärke des Farbentones ganz von der Zeit der Beobachtung abhängt, und es deshalb angebracht ist, daß jeder Beobachter durch einen einmaligen Versuch feststellt, wieviel Zeit der Beobachtung in Minuten notwendig ist, damit sich der Farbenton der Normalnitritlösung mit den Tönen der Farbenskala deckt. Diese Zeit muß dann auch der Beobachter bei der Prüfung eines zu untersuchenden Wassers einhalten. Tritt sogleich eine sehr starke Blaufärbung ein, so muß man in entsprechender Weise verdünnen. Bleibt die Reaktion nach 5—6 Minuten aus, so erhöht man den Zusatz an Schwefelsäure um 2 ccm und beobachtet wieder nach einigen Minuten[1]).

d) Salpetersäure. Für die Beurteilung eines Abwassers ist der Nachweis des Vorhandenseins von Salpetersäure an sich gleichgültig; vielmehr kommt es nur auf die Menge derselben an. Es ist daher die qualitative Prüfung von geringer Bedeutung und verweise ich bezüglich derselben auf die früheren Angaben S. 787.

Für die quantitative Bestimmung der Salpetersäure seien außer den früher erwähnten Methoden, von denen diejenige von Ulsch (S. 311) sich gut bewährt hat, noch die sogenannte Zinkeisenmethode und das Verfahren von Schulze-Tiemann näher beschrieben.

1 Liter Wasser wird unter Zusatz von salpetersäurefreier Kalilauge und zuletzt von etwas Kaliumpermanganat bis auf 50 ccm verdampft; in dem Rückstand bestimmt man dann den Nitratstickstoff nach der angegebenen Methode.

Die Zinkeisenmethode, welche im wesentlichen eine Reduktion des Nitratstickstoffes zu Ammoniak in alkalischer Lösung ist, ist bei der vorhandenen alkalischen Flüssigkeit die zweckmäßigste. Man fügt

[1]) Vgl. weiter auch unter Trinkwasser S. 794.

hierbei zu der eingedampften Flüssigkeit noch etwas salpetersäurefreies Ätzkali, ferner 75 ccm Spiritus und 4 g Zink- und Eisenstaub; außerdem zur Verhinderung des Schäumens etwas gereinigte Tierkohle. Darauf verbindet man den Kolben unter Einschaltung geeigneter Abkühlungsvorrichtungen mit einer Vorlage, welche 10 ccm Normalschwefelsäure enthält. Man läßt 3—4 Stunden stehen, so daß die erste heftige Wasserstoffentwickelung vorüber ist, und destilliert nun mit einer kleinen Flamme. Sobald aller Spiritus überdestilliert ist und deutlich Wasserdämpfe übergehen, kann die Destillation unterbrochen werden. Die überschüssige vorgelegte Schwefelsäure wird mit Natronlauge zurücktitriert und aus der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Schwefelsäure die Menge des vorhandenen Nitratstickstoffs berechnet.

O. Böttcher verwendet bei dieser Methode auf 0,5 g Salpeter 80 ccm Natronlauge von 32° Bé. und 5 g Zinkstaub + 5 g Eisenstaub (Ferrum limatum Pulver).

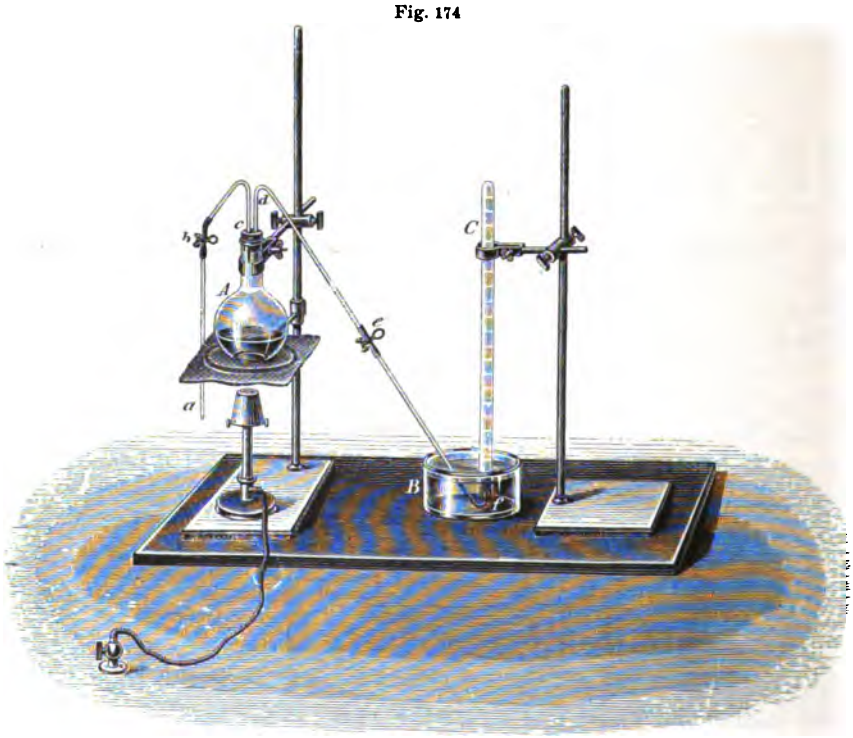
Die Methode von Schulze, modifiziert von Tiemann, beruht auf der Zersetzung der Nitrate durch Salzsäure und Eisenchlorür in Stickoxyd, Eisenchlorid und Wasser und auf der Messung des gebildeten Stickoxydgases. Zur Ausführung der Bestimmung bedient man sich des beistehend abgebildeten Apparates.

Das Zersetzungsgefäß *A*, ein Kölbchen von ca. 150 ccm Inhalt, ist mit einem doppeltdurchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen Durchbohrungen die Röhren *b c* und *d e* gehen, die bei *b* und *e* durch Kautschukschläuche mit den Röhren *a* und *f* verbunden und mit Quetschhähnen versehen sind. *b c* ist bei *c* etwa 2 cm unterhalb des Stopfens zu einer feinen Spitze ausgezogen, während *d e* mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet. *B* ist eine Glaswanne, die mit 10-proz. ausgekochter Natronlauge gefüllt ist, *C* ein in $^1/_{10}$ ccm geteiltes, mit derselben Natronlauge gefülltes Meßrohr.

Die Bestimmung der Salpetersäure wird in folgender Weise ausgeführt: Man spült den eingedampften Rückstand in das Zersetzungsgefäß *A* und dampft die Flüssigkeit weiter bei offener Röhre bis auf 15—20 ccm ein. Darauf taucht man das untere Ende der Röhre *d e f* in das mit 20-proz. Natronlauge gefüllte Gefäß *B* und läßt die Wasserdämpfe durch dieselbe einige Minuten lang entweichen. Haben die Wasserdämpfe alle Luft aus dem Apparate vertrieben, so steigt, wenn man den Kautschukschlauch bei *e* mit den Fingern zusammendrückt, die Natronlauge schnell in *e f* zurück und man fühlt einen gelinden Schlag an demselben. Der Quetschhahn bei *e* wird dann geschlossen und das Einkochen, während *a b c* offen bleibt, so lange fortgesetzt, bis nur noch etwa 10 ccm im Zersetzungskolben vorhanden sind. Nachdem der Quetschhahn bei *b* geschlossen, wird die Flamme sofort entfernt und die Röhre *a* mit

Wasser vollgespritzt, wobei man darauf zu achten hat, daß kein Luftbläschen bei *b* zurückbleibt. Nun wird die Meßröhre *C* über das untere Ende des Rohres *def* geschoben, so daß das letztere ungefähr 2 cm in die Meßröhre hineinragt. Haben sich die Schläuche bei *b* und *e* zusammengezogen, so taucht man die Röhre *a* in ein kleines, mit 20 ccm ausgekochter Eisenchlorürlösung gefülltes Becherglas und läßt durch vorsichtiges Öffnen des Quetschhahnes bei *b* ca. 15 ccm der Lösung in das Zersetzungsgefäß *A* einfließen. Hierauf taucht man die Röhre *a* in ein

Fig. 174



anderes, mit ausgekochter Salzsäure gefülltes Gläschen und läßt soviel von der Säure nachfließen, bis die Eisenchlorürlösung aus der Röhre *abc* verdrängt ist. Man erwärmt nun den Kolben *A* schwach, bis sich die Schläuche bei *b* und *e* etwas aufblähen, ersetzt dann den Quetschhahn bei *e* durch die Finger und läßt dann bei stärker werdendem Druck das entwickelte Stickoxydgas langsam in die Meßröhre *C* steigen. Schließlich wird stärker und so lange erhitzt, bis sich das Gasvolumen in *C* nicht mehr verändert. Ist dieses erreicht, so entfernt man die Röhre *ef* aus dem Meßrohre *C* und bringt dasselbe mittels eines kleinen, mit Natron-

lauge gefüllten Porzellanschälchens in einen großen, mit Wasser gefüllten Glaszylinder. Nach halbstündigem Stehen ermittelt man die Temperatur des Wassers, liest den Barometerstand ab und ebenso das Volumen des Stickoxydes, indem man das Rohr an einer Klemme soweit emporzieht, daß die Flüssigkeit in dem Rohre mit derjenigen im Zylinder in gleichem Niveau steht.

Das gefundene Volumen wird nach der Formel

$$v_1 = \frac{v\,(b - w)}{(1 + 0{,}00366\,t)\,760}$$

auf 0° und 760 mm Barometerstand reduziert, wobei v_1 das Volumen bei 0° und 760 mm Barometerstand, v das abgelesene Volumen, b den Barometerstand in mm, w die Tension des Wasserdampfes und t die Temperatur des Wassers nach Celsius bedeutet, oder man benutzt zur Reduktion die Tabellen VI—VIII. Aus dem gefundenen Volumen erhält man die Salpetersäure in Milligrammen, wenn man v_1 mit 2,413 multipliziert.

Da im Wasser etwa vorhandene salpetrige Säure bei dieser Bestimmungsmethode ebenfalls als Salpetersäure gefunden wird, so muß man für jeden gefundenen Gewichtsteil salpetriger Säure 1,421 Gewichtsteile Salpetersäure in Abzug bringen.

Eine von G. Frerichs (Arch. Pharm. 1903, **241**, 47) für die Bestimmung der Salpetersäure in Wasser angegebene Methode, welche darauf beruht, daß sich die im Wasser vorkommenden Nitrate durch Salzsäure sehr leicht in Chloride umwandeln lassen und ein Überschuß von Salzsäure schon beim Abdampfen auf dem Wasserbade entfernt wird, so daß aus der Differenz aus dem Gesamtchlor und dem in diesem Rückstande vorhandenen Chlor die der vorhandenen Salpetersäure entsprechende Chlormenge berechnet werden kann, besitzt nach A. Müller (Zsch. angew. Ch. 1903, 746) manche Unsicherheiten, welche diese Methode nicht empfehlenswert erscheinen lassen.

Bei geringen Mengen Salpetersäure empfiehlt sich die kolorimetrische Prüfung, bezüglich deren auf die früher (S. 382; vgl. auch S. 792) mitgeteilte Methode von G. Lunge und Lwoff, welche die Brucinreaktion verwenden, hingewiesen sei.

e) Suspendierter und gelöster organischer Stickstoff und Ammoniak. Je 200 ccm oder bei geringhaltigen Wässern entsprechend größere Mengen des unfiltrierten und des filtrierten Abwassers werden behufs Zerstörung der Salpetersäure in einem Schottschen Hartglaskolben von 500—600 ccm Inhalt mit etwas saurem schwefligsaurem Natrium, Eisenchlorid und einigen Tropfen Schwefelsäure erhitzt und bis auf 10—20 ccm eingekocht; darauf versetzt man den Rückstand mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure und verfährt wie üblich bei der Stickstoffbestimmung nach der Kjeldahl-Methode. Die Differenz

zwischen dem Stickstoffgehalt des unfiltrierten und des filtrierten Wassers gibt die Menge des in suspendierter Form vorhandenen Stickstoffs, der Stickstoffgehalt des filtrierten Wassers die Menge des in gelöster Form vorhandenen organischen und Ammoniakstickstoffs an.

f) Organisch gebundener Stickstoff (bezw. sogenanntes Albuminoidammoniak). Die Menge des sogenannten Albuminoidammoniaks ergibt sich als die Differenz von dem nach e) gefundenen organischen und dem Ammoniakstickstoff. Zur direkten Bestimmung verfährt man nach der Methode von Wanklyn, Chapman und Smith (vgl. unter Trinkwasser S. 805).

8. Schwefelwasserstoff und Sulfide.

Bei einem geringen Gehalt an Schwefelwasserstoff bestimmt man denselben am besten kolorimetrisch. Zu diesem Zwecke setzt man zu 100 ccm Wasser 1 ccm Nitroprussidnatrium (2 g pro 1 Liter Wasser) und vergleicht die entstehende Violettfärbung mit einer Farbenskala, deren verschiedene Farbentöne einen bestimmten Gehalt an Schwefelwasserstoff angeben (vgl. auch S. 823).

Die Titration des Schwefelwasserstoffes mit Jodlösung in Wasser mit viel organischen Stoffen ist nicht genau. Man kommt hier annähernd zum Ziel, wenn man zunächst in einem Vorversuch feststellt, wieviel Jodlösung man bei 200 ccm Wasser annähernd bis zur Blaufärbung gebraucht. Darauf gibt man diese ungefähre Menge titrierter Jodlösung in einen Kolben, setzt rasch 200 ccm des zu untersuchenden Wassers zu, schüttelt gut durch, setzt Stärkelösung zu und läßt noch soviel Jodlösung zufließen, bis die Blaufärbung eintritt.

Man kann auch das Abwasser mit ammoniakalischer Silberlösung fällen, das ausgeschiedene Schwefelsilber filtrieren, in Salpetersäure lösen und das Silber wieder als Chlorsilber fällen und wägen. 1 g AgCl = 0,1164 g Schwefelwasserstoff. Aber auch diese Methode ist ungenau, weil die organische Substanz des Abwassers leicht Silberlösung reduziert.

Freier Schwefelwasserstoff wird am besten in der Weise nachgewiesen, daß man mittels Natronlauge gereinigte kohlensäurefreie Luft durch das Wasser leitet, den Schwefelwasserstoff der abströmenden Luft als Bleisulfid bindet und in üblicher Weise bestimmt. Im Rückstand werden die löslichen Sulfide durch Versetzen mit einer Lösung von Zinkacetat und Essigsäure in Zinksulfid übergeführt oder unter Berücksichtigung der bereits vorhandenen Sulfate oxydiert, die Schwefelsäure als Baryumsulfat gewogen und auf Schwefel oder Schwefelwasserstoff umgerechnet[1]).

[1]) C. Weigelt, Vorschriften für die Entnahme und Untersuchung von Abwässern und Fischwässern. Berlin 1900, 20.

9. Chlor.

a) Gebundenes Chlor: 100 ccm des filtrierten Wassers — oder bei hohem Chlorgehalt entsprechend weniger — werden zum Kochen erhitzt, mit wenig Kaliumpermanganat versetzt und weiter gekocht, bis die Flüssigkeit bei flockiger Abscheidung der Manganoxyde klar erscheint. Bleibt die Flüssigkeit infolge eines zu großen Zusatzes von Kaliumpermanganat rötlich gefärbt, so erreicht man die Entfärbung durch Zusatz von wenig absolutem Alkohol. Die Flüssigkeit wird filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung titriert (S. 141 u. 785). 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Silberlösung = 0,003545 mg Chlor.

Hat man zur Oxydation der organischen Substanzen viel Kaliumpermanganat gebraucht und besitzt das Filtrat eine alkalische Reaktion, so kann man das Chlor entweder nach der Neutralisation des Filtrates mit Salpetersäure in der angegebenen Weise titrimetrisch bestimmen, oder aber man bestimmt das Chlor in solchem Falle besser gewichtsanalytisch oder maßanalytisch nach Volhard (S. 141).

b) Freies Chlor. 100—500 ccm des zu untersuchenden Wassers werden mit 1 g Jodkalium und Salzsäure versetzt und das freigewordene Jod mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung titriert; dabei läßt man letztere bis zur schwachen Gelbfärbung zufließen, setzt dann frisch bereitete kalte Stärkelösung hinzu und titriert bis zur Entfärbung. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung = 0,003545 g Chlor.

Diese Methode gibt für Abwässer hinreichend genaue Resultate.

10. Die übrigen Mineralstoffe.

Die Bestimmung von Blei, Kupfer, Eisen, Zink, Mangan, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Schwefelsäure erfolgt nach den allgemein üblichen Methoden. Sind die betreffenden Bestandteile nur in sehr geringer Menge im Wasser vorhanden, so ist stets eine entsprechend größere Menge Wasser unter Zusatz einer geeigneten Säure für die Bestimmung vorher einzudampfen.

Die Phosphorsäure bestimmt man, indem man je nach dem Gehalt $^1/_2$—2 Liter Wasser in einer Platinschale zur Trockne verdampft, den Trockenrückstand mit Soda und Salpeter schmilzt, die Schmelze in Salpetersäure löst und in der salpetersauren Lösung die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammoniak fällt.

11. Eiweißverbindungen, Zucker, Stärke, Hefe.

Zum Nachweis von Eiweißverbindungen in Abwässern bedient man sich am zweckmäßigsten der Biuretreaktion. Man versetzt das Wasser mit sehr viel konzentrierter Natronlauge und einigen Tropfen

einer 1 proz. Lösung von Kupfersulfat; bei Gegenwart von Eiweißverbindungen tritt eine rotviolette Färbung ein.

Man kann den Nachweis von Eiweißverbindungen in Abwässern auch mit Hilfe des Millonschen Reagenses (eine Lösung von 1 Teil Quecksilber in 2 Teilen Salpetersäure von 1,42 spez. Gewicht, welche mit dem 2-fachen Volumen Wasser verdünnt wird) führen, da hierdurch bei Gegenwart von Eiweißverbindungen die Lösung rosenrot gefärbt wird. Bei der Untersuchung wird das Abwasser eingedampft — bei kalkhaltigen Wässern nach dem Sättigen mit Kohlensäure —, darauf, falls Schwefelwasserstoff vorhanden ist, mit Bleiessig gefällt und bei 60° C. mit dem Millonschen Reagens versetzt. B. Proskauer[1]) empfiehlt den Schwefelwasserstoff durch Schütteln mit Bleiglätte fortzuschaffen und eventuell auch durch die Biuretreaktion oder durch Ferrocyankalium und Essigsäure auf gelöstes Eiweiß zu prüfen, jedenfalls aber in dem Niederschlage auf ungelöstes Eiweiß zu prüfen. Man fällt bei Anwesenheit von durch Bleisalze fällbaren Eiweißstoffen mit sehr wenig Bleiessig unter Erhitzen, wäscht den Niederschlag aus und verdaut ihn in 0,5 Proz. Milchsäure enthaltender Flüssigkeit mit Pepsin; im Filtrat stellt man dann die Biuretreaktion an.

Die Prüfung der Abwässer auf Zucker geschieht nach der Konzentration mit Fehlingscher Lösung; auch die Schichtprobe mit α-Naphtol und konz. Schwefelsäure (Violettfärbung) kann rasch und scharf zum qualitativen Nachweis von Zucker dienen. Stärke und Hefe werden nach dem Zentrifugieren des Abwassers mikroskopisch nachgewiesen.

12. Sauerstoff.

Zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs eignet sich das Verfahren von L. W. Winkler sehr gut. Die Methode beruht darauf, daß Manganohydroxyd bei Gegenwart von Alkali durch den Sauerstoff zu Manganihydroxyd oxydiert wird, welches letztere durch Salzsäure in Manganichlorid übergeführt wird; dieses aber zerfällt sogleich in Manganochlorid und Chlor, das Chlor setzt aus Jodkalium Jod in Freiheit und das Jod wird durch Thiosulfatlösung titriert (vgl. S. 136).

Hinsichtlich der Ausführung der Bestimmung kann auf „Trinkwasser“ S. 817 verwiesen werden.

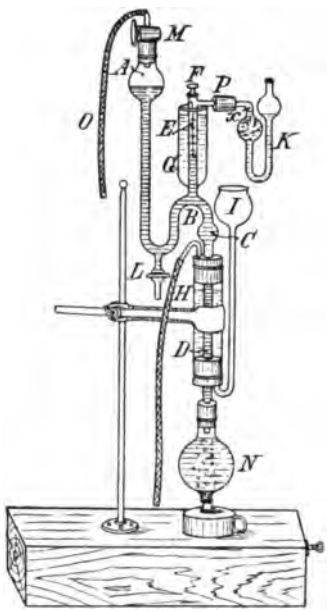
Friedrich C. G. Müller (Forschungsber. a. d. biolog. Station zu Plön 1903, **10**, 177) hat einen „Tenax“ genannten Apparat zur Bestimmung der Wassergase konstruiert, welchem ein von dem Deutschen Fischereiverein ausgeschriebener Preis zuerkannt worden ist. Dieser Apparat soll die Bestimmung der Wassergase außerhalb des Labora-

[1]) Weigelt, Vorschriften etc. a. a. O.

toriums sicher und schnell gestatten. Müller beschreibt denselben in folgender Weise:

Der Hauptbestandteil des Tenaxapparates ist die nebenstehend in $^1/_{10}$ natürl. Größe wiedergegebene Tenaxbürette. Sie besteht aus einem 10 mm weiten, im mittleren Teil U-förmig gebogenen Sperrrohr *A B C D*, das sich oben zu dem Eingußtrichter *A* erweitert, unten bis auf 4 mm verjüngt und bei *C* kugelförmig aufgeblasen ist. Am Scheitel der Biegung bei *B* ist das 4 ccm fassende, in $^1/_{10}$ ccm geteilte Meßrohr *E* angesetzt, welches oben durch einen gut eingeschliffenen Glasstopfen *F* geschlossen wird. Dieser Stopfen dient zugleich als Hahn und gestattet durch Umdrehen das Innere der Bürette mit dem kapillaren Ansatzröhrchen *P* in Verbindung zu setzen. Das Meßrohr ist von dem Kühlbecher *G* umschlossen; ebenso steckt der untere Teil des Sperrrohrs in einem Kühler *H*, dem das Kühlwasser durch das Trichterrohr *I* unten zugeführt wird, um oben durch ein gebogenes Glasrohr und einen Schlauch abzufließen. An der abwärts gerichteten Biegung ist der Ablaßhahn *L* angesetzt. Das Ganze wird in senkrechter Stellung in ein Stativ gespannt.

Fig. 175.



Die zu untersuchende Wasserprobe befindet sich unter einem durchbohrten Kautschukstopfen in einem Kölbchen *N* von 100 ccm Fassung. Nach Entfernung des in der Bohrung steckenden Verschlußstäbchens schiebt man Stopfen nebst Fläschchen von unten auf das verjüngte Ende des Sperrrohrs, wie Fig. 175 es zeigt. Nunmehr gießt man bei *A* Erdöl ein, bis dasselbe nach Ausfüllung des unteren Rohrendes in das Meßrohr steigt. Man fährt nach Öffnung des Stöpsels *F* so lange mit dem Eingießen fort, bis das Öl dicht an die Kapillare des Ansatzes *P* reicht, worauf man den Stöpsel in Verschlußstellung mit der Vorsicht wieder einsetzt, daß kein Luftbläschen unter demselben abgefangen wird. Jetzt kann, nachdem noch der Kühler *H* und Becher *G* mit Kühlwasser gefüllt ist, das Auskochen der Gase beginnen. Man bringt mit großer Flamme den Inhalt schnell bis zum Sieden und kocht dann mit ganz klein gemachter Flamme 10 Minuten lang aus. Schon während des Erhitzens

und beim Beginn des Kochens ist die Hauptmenge der Gase in Form größerer Blasen in das Meßrohr emporgestiegen, wobei die verdrängte Sperrflüssigkeit nach *A* hinübertritt. Beim Auskochen muß sich oben im Kölbchen und im unteren Teil des Rohres *C D* ein wasserleerer Dampfraum bilden; doch soll man darauf achten, daß die Trennungsfläche von Öl und Wasser nicht über die Erweiterung *C* hinaufsteigt. So oft dies eintritt, entfernt man die Flamme auf einige Sekunden, worauf das Wasser, den Dampfraum ausfüllend, wieder aus dem Rohr zurückschnellt. Im Verlauf und nach Beendigung des Auskochens wird eine Portion kaltes Wasser durch den Kühler *H* gegossen.

In solcher Weise ist der ganze Gasgehalt der Probe ausgetrieben und im Meßrohr gesammelt. Um das Volum abzulesen, muß zunächst aus dem Hahn *L* so viel Öl in das dafür bestimmte Fläschchen abgelassen werden, daß es im offenen Schenkel ebenso hoch steht, wie im Meßrohr. Dann muß man mindestens 5 Minuten warten, damit die an der Wandung des Meßrohres hängende Flüssigkeit herabläuft. Außerdem muß die Kuppe der Trennungsfläche klar werden. Es bilden sich nämlich in dem dickflüssigen Öl Blasen, welche nur langsam verschwinden. Wenn man es eilig hat, kann man in folgender Weise nachhelfen. Man schließt die Eingußöffnung *A*, wie in der Figur gezeichnet, mit dem mit Hahn *M* und Schlauch *O* versehenen Kautschukstopfen. Saugt man dann in schnellen Absätzen an dem Schlauch, wodurch die Kuppe im Meßrohr ein wenig heruntergeht, um wieder zurückzuschnellen, so wird schon nach 5 Minuten wenigstens der Scheitel der Kuppe sichtbar sein. Nun liest man den Stand der Kuppe ab, gleichzeitig die Temperatur an dem kleinen in den Becher *G* gebrachten Thermometer. Dazu wird der Barometerstand notiert. Damit sind die Daten für das Gesamtvolum gegeben.

Nun folgt die Bestimmung des Sauerstoffs durch Absorption in einer Gaspipette *K* von der aus der Figur ersichtlichen Form und Größe. Sie ist bis zum Knie ihrer Kapillare mit einer Lösung gefüllt, welche aus 1 Vol. 10 proz. Salmiakgeist, 1 Vol. einer gesättigten Lösung von anderthalb-kohlensaurem Ammon und 2 Vol. Wasser besteht. Außerdem enthält die Kugel Spiralen von Kupferdraht, welche die eigentlichen Vermittler der Sauerstoffabsorption sind. Die Pipette ist mittels eines Stückes dickwandiger Kautschukkapillare mit dem Ansatz *P* des Meßrohres verbunden und bleibt bei einer Reihe aufeinander folgender Analysen daran sitzen. Nach zehn Bestimmungen muß die Flüssigkeit erneuert werden. Die an sich farblose Lösung wird durch Sauerstoffaufnahme blau.

Es ist nun ohne weiteres einleuchtend, wie man nach Aufdrehung des Hahns *F* das Gas durch Blasen an *O* aus dem Meßrohr in die Pi-

pette hinuntertreiben und umgekehrt durch Saugen wieder zurückziehen kann. Man beachtet dabei, daß weder Öl nach der Pipette, noch Absorptionsflüssigkeit in das Meßrohr gelangt, was übrigens nicht das Resultat, sondern nur die Sauberkeit beeinträchtigen würde. Man treibt also das Gas in die Pipette, zieht es nach 2 Minuten zurück, um es sofort nochmals auf 5 Minuten hinüberzutreiben. Jetzt ist aller Sauerstoff absorbiert und nach 5 Minuten Wartens kann das Volum des Stickstoffs abgelesen werden.

Schließen sich mehrere Bestimmungen an, sei es sofort oder nach Stunden und Tagen, so bleibt das Öl im Apparat und das Kölbchen an seinem Ort. Nach Schließen der Hähne läßt sich das Kölbchen abziehen, ohne daß Öl ausfließt, und ein anderes mit einer neuen Probe aufstecken, worauf dann die Arbeit weiter geht, wie vorhin beschrieben.

Wenn das Meßrohr nach einer Bestimmung sehr verschmiert erscheint, wird es mit einem Röllchen Fließpapier ausgewischt, nachdem durch Saugen an *O* und Schließen von *M* das Öl heruntergebracht ist. Falls die Bestimmungen sofort aufeinander folgen, läßt man nach dem Auskochen das Kölbchen in kaltes Wasser tauchen, damit es bei Beginn der neuen Operation abgekühlt ist. Auch aus dem Kühlbecher wird das Wasser, falls es sich erheblich über die Temperatur der Umgebung erwärmte, mittels eines Schlauchs abgehebert und durch kaltes ersetzt.

Es erübrigt nun festzustellen, welche Genauigkeit den mit dem Tenax erhaltenen Ergebnissen beizumessen ist. Was zunächst die Ablesung betrifft, so sind die 0,1 ccm entsprechenden Teilstriche des Meßrohres weit genug auseinander, um mit Sicherheit 0,01 abschätzen zu können, wobei dank der auf der Rückseite angebrachten korrespondierenden Teilung die normale Lage der Visierlinie gesichert ist. Nun bleibt noch die Korrektion wegen der Kuppelwölbung, von welcher übrigens die Sauerstoffzahl, als Differenz zweier Ablesungen, gar nicht berührt wird. Man kann nun selber sowohl die Größe dieser Korrektion als die Richtigkeit der Teilung mit Hilfe eines kleinen, geprüften Meßzylinders von der Weite des Meßrohres feststellen. Man setzt den Apparat ohne die Pipette zusammen und füllt ihn ganz mit Öl, so daß dies beim Einsetzen des Stopfens in die Eingußöffnung bis in den Hahn *M* steigt, den man dann schließt. Nun dreht man *F* auf und läßt aus *L* kleine Portionen Öl in den Meßzylinder fließen und vergleicht nach genügendem Abwarten die Ablesungen. Nebenbei bemerkt darf kein Tropfen an *L* hängen bleiben; man muß abbrechen in dem Moment, wo sich ein Tropfen loslöste. Auch tut man, um von dem Meniskus im Zylinder unabhängig zu sein, vorab so viel Öl hinein, daß die Kuppe genau auf 1,00 einsteht. Läßt man nun aus dem Apparat so viel Öl in den Zylinder, daß es z. B. bei 2,55 steht, und liest man oben am

Meßrohr 2,63 ab, so beträgt die Korrektion — 0,08. Dieser Betrag ist übereinstimmend bei einer größeren Anzahl Tenaxbüretten festgestellt.

Hinsichtlich der beim Tenaxapparat befolgten Methode ist zu beachten, daß die Gase in der Sperrflüssigkeit nicht ganz unlöslich sind. Wenn man luftgesättigtes gewöhnliches Brennpetroleum nimmt, erhält man bei sauerstoffreichen Gasen etwas zu wenig, bei sauerstoffarmen etwas zu viel Sauerstoff. Obwohl dieser Fehler in den meisten Fällen praktisch belanglos ist, verwenden wir trotz seiner unangenehmen Schaumbildung das unter dem Namen Vaselinöl bekannte hochsiedende Petroleumdestillat vom spez. Gew. 0,87. Dieses löst den Sauerstoff so wenig und so langsam, daß bei den im Tenaxapparat obwaltenden Verhältnissen ein bemerkbarer Fehler nicht eintritt[1]).

18. Organischer Kohlenstoff.

Es ist schon oben darauf hingewiesen worden, daß die Menge des zur Oxydation verbrauchten Kaliumpermanganats kein genaues Maß für die Menge der im Wasser vorhandenen organischen Stoffe ist; es erfordern nicht nur die einzelnen in einem Wasser möglicherweise vorkommenden organischen Kohlenstoffverbindungen verschiedene Mengen Sauerstoff zur Oxydation, sondern auch verschiedene unorganische Verbindungen, wie z. B. Ferro-, Nitrit- und Schwefelverbindungen, die nicht selten in einem Abwasser vorkommen, nehmen den Sauerstoff des Kaliumpermanganats zur Oxydation in Anspruch. Um für die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs ein sicheres Verfahren zu schaffen, hat J. König[2]) eine Methode von P. Degener[3]) vervollständigt, welcher der Gedanke zu Grunde lag, den sämtlichen Kohlenstoff der organischen Verbindungen nach Entfernung der fertig gebildeten Kohlensäure durch oxydierende Mittel in Kohlensäure überzuführen, diese durch Natronkalk (bezw. Kalilauge) zu binden und gewichtsanalytisch zu bestimmen. J. König verfährt in folgender Weise:

a) Organischer Kohlenstoff im filtrierten Wasser. 500 ccm des Wassers werden, wenn es trübe ist, durch einen großen Gooch schen Porzellan- oder Metalltiegel von etwa 100 ccm Inhalt (vgl. S. 31) mit Asbestfilter unter Anwendung der Saugpumpe schnell[4]) filtriert und der abgesaugte Rückstand im Tiegel mit etwas destilliertem Wasser nach-

[1]) Der Apparat wird von Alt, Eberhardt und Jäger in Ilmenau (Thür.) und Max Kaehler und Martini in Berlin geliefert.

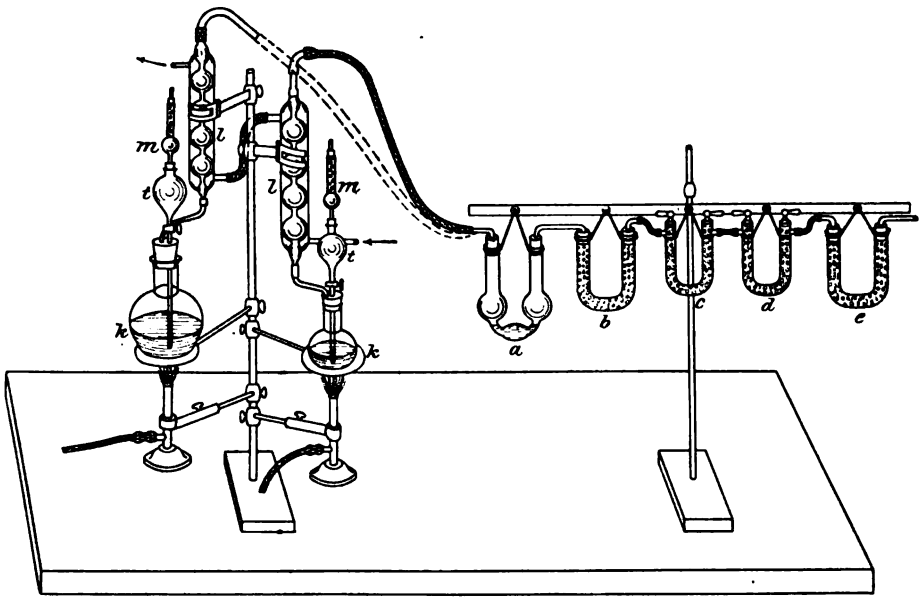
[2]) Zsch. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901, 4, 193.

[3]) Zsch. d. Ver. f. Rübenzucker-Ind. d. Deutschen Reiches 1882, 59.

[4]) Bei schwer filtrierenden Flüssigkeiten kann man die Filtration unter Umständen durch Fällen mit einer Lösung von Eisen- und Aluminiumalaun und Dinatriumphosphat ohne Beeinträchtigung der Ergebnisse unterstützen.

gewaschen. Das Filtrat gibt man in einen Rundkolben *k*, setzt 10 ccm verdünnter Schwefelsäure hinzu und verbindet — vgl. Fig. 176 — mit dem Kühler, aber ohne die Verbindung mit dem übrigen Teile des Apparates herzustellen. Das Wasser wird — bei offenem Kühlrohr — zuerst eine halbe Stunde unter fortwährendem Kühlen gekocht, bis alle fertig gebildete Kohlensäure ausgetrieben ist. Darauf läßt man erkalten, setzt 3 g Kaliumpermanganat, 10 ccm einer 20 proz. Mercurisulfatlösung[1]), sowie noch weitere 40 ccm verdünnte Schwefelsäure zu und verbindet wiederum mit dem Kühler. Jetzt aber stellt man die Verbindung des Kühlers mit den Röhren her, wie es Fig. 176 zeigt. Die Peligotsche

Fig. 176.



Röhre *a* ist bis zum unteren Ende der großen Kugel mit etwa 20 ccm konz. Schwefelsäure gefüllt, die Röhre *b* enthält Chlorcalcium, *c* und *d* Natronkalk, *e* zur Hälfte Natronkalk und zur Hälfte Chlorcalcium. Der Kolben *k* ist mit einem doppelt durchbohrten Gummipfropfen geschlossen, durch dessen eine Öffnung ein Glasrohr zum Kühler führt, während durch die andere Öffnung ein Glastrichterrohr *t*, welches oben ein mit Natronkalk gefülltes Glasrohr *m* trägt, bis nahezu auf den Boden des

[1]) Dieser Zusatz erfolgte, weil erfahrungsgemäß bei den Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl die Quecksilbersalze die Verbrennung wesentlich unterstützen.

Kolbens reicht; das Glasrohr soll die von links zutretende Luft von Kohlensäure befreien; der Kühler dient zur Verdichtung der Wasserdämpfe, die Röhren *a* und *b* sollen die letzten Reste Wasserdampf beseitigen, während die Röhre *e* den Zutritt von Wasser und Kohlensäure von rechts her abhält. Die Röhrchen *c* und *d* dienen zur Bindung der durch die Oxydation gebildeten Kohlensäure; sie werden daher vor und nach dem Versuche gewogen. — Man kann auch konz. Kalilauge im Liebigschen Kaliapparate zur Bindung der Kohlensäure verwenden, indessen hat Kalilauge den Übelstand, daß sie beim Stoßen der Flüssigkeit, was häufig bei der Oxydation der Schwebestoffe in dem kleinen Kölbchen stattfindet, leicht verspritzen kann. — Nach Verbindung des Apparates erwärmt man den Kolben *k* mit kleiner Flamme, so daß nur langsam und gleichmäßig Gasblasen sich entwickeln. Wenn nach einigem Kochen der Flüssigkeit die Gasentwickelung aufhört und die Flüssigkeit in Röhre *a* zurückzusteigen beginnt, stellt man für einen Augenblick die Flamme unter dem Kolben *k* weg, verbindet mit einem Aspirator, öffnet den Hahn am Trichterrohr *t* und leitet so lange — etwa $^1/_2$ Stunde — einen schwachen Luftstrom durch, bis alle Kohlensäure aus dem Apparate entfernt und durch die Natronkalkröhren *c* und *d* zur Bindung gelangt ist. Während des Durchleitens der Luft kann der Inhalt in Kolben *k* durch eine kleine Flamme bei gutem Kühlen in schwachem Sieden erhalten werden, um die Entfernung der Kohlensäure aus dem Kolben, Kühler u. s. w. zu unterstützen. Die mit Glashähnen versehenen Röhren *c* und *d* werden nach Beendigung des Versuches weggenommen, geschlossen etwa eine halbe Stunde bei Seite gestellt, dann kurze Zeit geöffnet, wieder geschlossen und gewogen.

Sind flüchtige organische Kohlenstoffverbindungen vorhanden, die sich in ähnlicher Weise wie Kohlensäure nicht wieder mit den Wasserdämpfen verdichten sollten, so würde man zu wenig organischen Kohlenstoff finden. In einem solchen Falle muß man die fertig gebildete Kohlensäure und den organischen Kohlenstoff nach sofortigem Zusatz von Schwefelsäure, Kaliumpermanganat und Merkurisulfat zusammen, in einer zweiten gleich großen Menge Wasser die fertig gebildete Menge Kohlensäure für sich allein bestimmen und aus der Differenz beider Kohlensäuremengen den organischen Kohlenstoff durch Multiplikation mit 0,2728 berechnen.

b) Organischer Kohlenstoff in den Schwebestoffen. Man gibt den bei der Filtration von 500 ccm Abwasser im Goochschen Tiegel erhaltenen Rückstand samt Asbestfilter in ein etwa 250 ccm großes Kölbchen *k*, setzt 10 ccm 20 proz. Mercurisulfatlösung, 5 g Chromsäure oder 10 ccm einer 50 proz. Chromsäurelösung zu, verbindet das kleine Kölbchen mit dem Kühler und den letzteren mit den Absorptionsröhren

(Fig. 176). Darauf läßt man unter starker Durchleitung von Kühlwasser durch das Trichterrohr *m* langsam 50 ccm konz. Schwefelsäure zufließen, erwärmt anfänglich mit sehr kleiner, zuletzt mit stärkerer Flamme, bis keine Gasblasen mehr durch die Peligotsche Röhre aufsteigen. Man verbindet nun mit dem Aspirator, leitet langsam Luft durch und verfährt weiter wie unter a.

Enthalten die Schwebestoffe Calcium- oder Magnesiumkarbonat, so kocht man dieselben vor dem Zusatz von Chromsäure mit verdünnter Schwefelsäure.

14. Kohlensäure.

Die Bestimmung der fertig gebildeten Kohlensäure kann nach J. König in der unter 13. angegebenen Weise erfolgen. Dabei wird der Kolben *k* durch das Kühlrohr von Anfang an mit den Absorptionsröhren verbunden und werden die Röhren *c* und *d* dann vor und nach dem Auskochen des Wassers mit alleinigem Zusatz von Schwefelsäure gewogen.

Die qualitative Prüfung auf freie Kohlensäure, die quantitative Bestimmung derselben, sowie die der freien und halbgebundenen Kohlensäure und Gesamtkohlensäure sind im einzelnen unter „Trinkwasser“ angegeben (S. 797 ff.) und kann deshalb hier darauf verwiesen werden.

15. Nachweis von Auswurfstoffen.

Tierische Auswurfstoffe, sowie tierische und pflanzliche Verwesungsprodukte enthalten stets in geringer Menge Phenol, Kresol, Skatol, Indol und andere Verbindungen, welche mit Diazokörpern, wie Diazobenzolsulfosäure, intensiv gelb gefärbte Verbindungen geben. Hierauf hat P. Griess folgende Methode zum Nachweis der genannten Stoffe gegründet: 100 ccm Wasser werden in einem hohen Zylinder aus farblosem Glas mit etwas Natronlauge und einigen Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von Diazobenzolsulfosäure vermischt; dabei tritt bei Gegenwart von menschlichen oder tierischen Auswurfstoffen oder Verwesungsprodukten innerhalb 5 Minuten eine Gelbfärbung ein. Zum Vergleich prüft man nebenher in derselben Weise 100 ccm destillierten Wassers. Menschenharn soll auf diese Weise noch in einer Verdünnung von 1 : 5000, Pferdeharn in einer solchen von 1 : 50000 eine deutliche Gelbfärbung zeigen.

Zum Nachweis von Harnstoff, der sich aber nur in sehr frischen Abwässern findet, werden 100 ccm Flüssigkeit mit einigen Tropfen Essigsäure gekocht, filtriert, zur Trockne verdampft, mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung bis auf 3 ccm eingedampft und nun mit Salpetersäure angesäuert.

Nach dem Verdunsten bilden sich bei Anwesenheit von Harnstoff Zwillingsstäbchen von salpetersaurem Harnstoff.

Kotbestandteile lassen sich in dem Bodensatz eines Wassers mikroskopisch nachweisen.

In den weitaus meisten Fällen wird man aber diese Auswurf- oder Verwesungsstoffe nicht direkt nachweisen können, sondern man wird auf eine Verunreinigung mit denselben indirekt aus einem größeren Gehalt an organischen Stickstoffverbindungen oder, da diese leicht zersetzt werden, an Salpetersäure, an Schwefel bezw. Sulfaten und Kohlenstoff bezw. Karbonaten schließen müssen. Da derartige Abgänge zugleich reich an Chloriden sind, so haben wir auch in dem Chlorgehalt einen Anhaltepunkt für die Beurteilung. Zeigt das Wasser nun einen hohen Gehalt an einem dieser Bestandteile, so kann dieser in natürlichen Verhältnissen begründet sein; sind aber diese Verbindungen gleichzeitig in erhöhtem Maße vorhanden, so kann, besonders wenn andere Wässer gleicher Art und Herkunft in der Nähe einen ähnlichen hohen Gehalt nicht aufweisen, die Beurteilung nicht schwer fallen.

16. Nachweis von Leuchtgasbestandteilen im Wasser.

Eine Verunreinigung mit Leuchtgasbestandteilen kann u. a. infolge Undichtigkeit von Gasröhren entstehen. Der Nachweis gelingt nach C. Himly, wenn man eine größere Menge Wasser mit Chlorwasser mischt, diese Mischung dem Sonnenlichte aussetzt und das überflüssige Chlor durch Schütteln mit Quecksilberoxyd entfernt; ist Leuchtgas vorhanden, so tritt nun ein starker Geruch nach Äthylenchlorid oder ähnlichen gechlorten Kohlenwasserstoffen auf. H. Vohl will aus dem Vorhandensein von Schwefelammonium oder von kohlensaurem, schwefelsaurem und thioschwefelsaurem Ammonium bezw. der vermehrten Menge der Kalk- und Magnesiasalze dieser Säuren auf eine Verunreinigung mit Gas- und Teerwasser schließen. Ferner ist auf Phenol zu prüfen. Bei Anwesenheit desselben tritt nach Zusatz von Eisenchlorid eine violette Färbung ein, nach Zusatz von Brom entsteht ein gelblich-weißer Niederschlag von Tribromphenol, mit Oxalsäure und Schwefelsäure bildet sich beim Erhitzen Rosolsäure. Auch kann die Prüfung des Wassers auf Rhodan mit Eisenchlorid von Vorteil sein.

17. Prüfung auf Haltbarkeit bezw. Gärversuche mit den Abwässern.

Die Ansicht, daß ein Wasser, welches sich 5 und mehr Tage klar erhält und nicht in Fäulnis übergeht, ohne ernste Bedenken abgeführt werden kann, ist nicht immer stichhaltig. Man wird z. B. durch einen

überschüssigen Zusatz von Kalk ein vollkommen klares Wasser herstellen können, welches sich in gut verschlossenen Flaschen lange Zeit aufbewahren läßt, ohne daß sich Fäulnisbakterien bemerklich machen, da der freie Kalk deren Entwickelung verhindert. Bei der Aufbewahrung in offen stehenden Gefäßen wird der freie Kalk allmählich durch Kohlensäure abgestumpft, damit stellen sich dann auch die Fäulnisbakterien wieder ein und wirken zersetzend auf die gelösten organischen Stoffe, ohne daß aber ein Fäulnisgeruch auftritt. Fließt aber ein derartiges, an freiem Kalk reiches Abwasser in einen Fluß mit geringer Stromgeschwindigkeit, so ist eine Schlammbildung nicht unwahrscheinlich und damit auch zugleich besonders bei wärmerer Witterung Fäulnis mit unangenehmen Gerüchen möglich.

Wenn demnach eine Prüfung der Haltbarkeit eines Abwassers praktisch im allgemeinen wenig Bedeutung hat, so kann sie uns doch bisweilen Anhaltepunkte für die größere oder geringere Zersetzbarkeit der organischen Stoffe geben, und damit zugleich Anhaltepunkte für die größere oder geringere Schädlichkeit derartiger Abwässer.

Man verfährt bei der Prüfung auf Haltbarkeit wie folgt:

a) Je 2 Flaschen mit $^1/_2$ — 1 Liter Wasser werden offen hingestellt.

b) Je 2 Flaschen mit $^1/_2$—1 Liter Wasser werden mit sterilisierter Watte verschlossen.

c) Je 2 Flaschen mit $^1/_2$—1 Liter Wasser werden mit gut schließenden Korken verschlossen.

Von diesen Flaschen wird je 1 Flasche bei niedrigen Temperaturen, 0—10°, je 1 Flasche bei 10—20° aufbewahrt.

Bei Gegenwart von freiem Kalk im Wasser werden außerdem noch nach vorheriger Abstumpfung des Kalkes durch Kohlensäure je 2 Flaschen mit diesem Wasser gefüllt und in gleicher Weise behandelt.

Ist eine Verdünnung des Wassers notwendig, so hat diese mit längere Zeit gekochtem und unter Watteverschluß erkaltetem destilliertem Wasser zu geschehen.

Wenn das Abwasser von Fäulnisbakterien frei ist, so beschickt man eventuell eine weitere Reihe Flaschen, welche man mit irgend einer in fauliger Gärung begriffenen Flüssigkeit gleichmäßig infiziert.

Die einzelnen Proben werden dann nach einer festgesetzten Zeit mikroskopisch und bakteriologisch untersucht und ferner chemisch auf: Ammoniak, salpetrige Säure, Schwefelwasserstoff, Oxydierbarkeit durch Chamäleon, Gesamtstickstoff, Farbe, Geruch etc. geprüft.

Mikroskopische und bakteriologische Untersuchung der Abwässer.

Die mikroskopische und bakteriologische Untersuchung der Abwässer entspricht im wesentlichen derjenigen des Trinkwassers; es sei deshalb hier auf die letztere verwiesen (S. 825 ff.). Es möge nur besonders auf das Vorkommen von Beggiatoa und Leptomitus in Abwässern mit mehr oder weniger eiweißartigen Stoffen (Bierbrauereien, Zucker-, Stärke-, Papierfabriken etc.) hingewiesen werden. Beggiatoa findet sich unterhalb des Einflusses der Abwässer in den Bächen oder Flüssen in dichten Rasen, welche Steine, Holz und andere im Wasser feststehende Körper überziehen; diese schleimartigen Massen setzen sich aus unzähligen feinen, unverzweigten Fäden zusammen, welche in den älteren Entwicklungsstadien mehr oder weniger Schwefelkörner eingebettet enthalten. Durch alkoholische Anilinfarbstofflösungen, schwefligsaures Natrium etc. tritt die Struktur der Fäden, welche in einer Gliederung der Längs- und Kurzstäbchen und bei älteren Fäden in Scheiben und Kokken besteht, hervor. Der Pilz Leptomitus lacteus überzieht den Boden des Gewässers mit einem grauweißen Schleim. Zum Unterschied von Beggiatoa läßt Leptomitus Verzweigungen und weiterhin auch Einschnürungen erkennen.

Beurteilung der Verunreinigung der Gewässer und deren Schädlichkeit.

Bei der Beurteilung der Verunreinigungen eines Flußlaufes durch Abwasser irgend einer Anlage hat die Probeentnahme des verunreinigten Wassers stets an der Stelle stattzufinden, an der die etwaige schädliche Wirkung in Frage steht, denn infolge der Selbstreinigung eines Wassers kann ein Wasser seine nachteilige Beschaffenheit für die verschiedenen Nutzungszwecke bis zu der in Frage stehenden Stelle verloren haben. Außerdem aber ist der Nutzungszweck des betreffenden Wassers sehr wohl zu beachten, denn die schädlichen Bestandteile der Abwässer wirken für die verschiedenen Nutzungszwecke, wie Fischzucht, Viehtränke, gewerbliche Zwecke, landwirtschaftliche Zwecke (Boden und Pflanzen), in verschiedener Weise schädlich, und es kann sehr wohl vorkommen, daß ein Wasser, welches für den einen Nutzungszweck nachteilig wirkt, für einen anderen Nutzungszweck unbedenklich ist.

1. Schädlichkeit für die Fischzucht.

Die Tatsache, daß in einem durch irgend ein Abwasser verunreinigten Bachwasser die Fische eingegangen sind, kann allein noch nicht als Beweis für die Schädlichkeit des betreffenden Abwassers gelten, denn es liegen Beobachtungen von großen Fischerkrankungen bezw. -sterben vor, die mit einem Abwasser nichts zu tun haben, sondern in natürlichen Erkrankungen begründet gewesen sind. Die Schädlichkeit eines Abwassers, bezw. des damit verunreinigten Bachwassers kann in folgender Weise nachgewiesen werden:

a) Durch Ermittelung der Fauna und Flora der verunreinigten Gewässer. Jedes natürliche Gewässer, in welchem Fische auf die Dauer leben sollen, muß eine hinreichende Menge von Tieren und Pflanzen enthalten, welche den Fischen zur Nahrung dienen. Je nach der Art und dem Grade der Verunreinigung wird nun das tierische und pflanzliche Leben in einem verunreinigten Gewässer entweder gänzlich zerstört oder in der Entwickelung gehemmt, oder aber die Tier- und Pflanzenwelt ändert sich. Ein Vergleich mit einer benachbarten, möglichst gleichartigen, aber von der verunreinigten Stelle nicht getroffenen Strecke desselben Gewässers kann hier die Entscheidung wesentlich erleichtern. Jedoch fallen derartige Untersuchungen mehr in das Gebiet des zoologischen und botanischen Sachverständigen; ich kann deshalb hier nur darauf verweisen.

b) Durch Untersuchung der Fische. Bei Verunreinigungen des Wassers durch Kupfer, Zink, Blei, Eisen, Arsen, Farbstoffe etc. kann die Untersuchung der Fische Aufklärung schaffen. Werden Fische einem Chemiker zur Untersuchung eingesandt, so geschieht dies zweckmäßig in der Weise, daß die Fische möglichst frisch in Eis und Stroh einzeln in Pergamentpapier gewickelt werden. Bei der Untersuchung werden die Fische, bezw. die Eingeweide und das Fleisch getrennt, wie bei einer Leichenuntersuchung, auf den fraglichen schädlichen Bestandteil untersucht.

c) Durch Untersuchung des Wassers und Versuche über die Schädlichkeit dieses Wassers für Fische. Die Untersuchung des Wassers ist besonders dann notwendig, wenn mehrere und verschiedenartige Abwässer an der Verunreinigung beteiligt sind, oder wenn sich die Bestandteile des Abwassers mit der Zeit ändern. Abwässer, welche stark mit organischen Stoffen verunreinigt sind (städtische Abwässer, fäkalienhaltige Abwässer), können in frischem Zustande für Fische ganz unschädlich sein, ja vielfach suchen einige Fischarten gerade die Stellen auf, an denen derartige Abwässer in den Flußlauf fließen; gehen aber die organischen Substanzen dieser Abgänge in Fäulnis über, so

kann das Wasser infolge von Sauerstoffmangel oder Bildung von Schwefelwasserstoff, Ammoniak etc. in demselben schädlich für die Fische werden. Die Grenzzahlen, welche durch Versuche für die einzelnen schädlichen Bestandteile ermittelt worden sind, können und sollen durchaus nicht als für alle Fälle feststehend gelten, sondern uns nur einen Anhalt bieten. Wie schon C. Weigelt[1]) hervorhebt, verhalten sich nicht nur die einzelnen Fischarten, sondern auch die einzelnen Fische derselben Art je nach dem Körpergewicht und Alter gegen einen schädlichen Bestandteil verschieden; je kräftiger und älter im allgemeinen ein Fisch ist, desto widerstandsfähiger ist er auch. Ferner ist auch die Temperatur von Einfluß, indem die schädliche Wirkung eines Bestandteiles im allgemeinen mit der Temperatur steigt und fällt. Es wird daher in vielen Fällen der Sachverständige auf Grund der bisher ermittelten Grenzzahlen für die Schädlichkeit der einzelnen Bestandteile zu keinem endgültigen Urteil gelangen können; es bleibt ihm hier dann nichts anderes übrig, als mit dem betreffenden verunreinigten Wasser, bezw. mit den das Wasser verunreinigenden Substanzen direkte Versuche anzustellen.

Nach diesen Ausführungen darf ich wohl annehmen, daß die nachfolgenden, von mir durch Versuche an der Versuchsstation in Münster[2]) ermittelten Grenzzahlen für einige Schädlinge keine unrichtige Anwendung finden. Die Versuche sind mit Karpfen, Schleien und Goldorfen durchgeführt. Die angegebenen Zahlen beziehen sich stets auf 1 Liter Wasser und geben, wo nichts anderes bemerkt ist, die Grenze an, bei welcher eine Erkrankung der Fische eingetreten ist, bezw. die Fische eingegangen sind.

1. Sauerstoffgehalt: Bei 2,8 ccm, d. h. bei etwa $^1/_5$ der für gewöhnlich in einem fließenden Wasser vorkommenden Sauerstoffmenge, können Fische noch unbeschädigt fortkommen. Zu dem Sauerstoffmangel in fauligen Wässern kommen aber noch andere Veränderungen des Wassers, welche für die Fische nachteilig wirken können; dahin gehört die Bildung der nachfolgend unter 2—5 aufgeführten Verbindungen.

2. Schwefelwasserstoff: 8—12 mg.

3. Freie Kohlensäure: 190—200 mg.

4. Freies Ammoniak: 17 mg bei kleinen Fischen, 30 mg bei großen Fischen.

5. Kohlensaures Ammoniak: 170 — 180 mg $CO_3(NH_4)_2$ + 2 CO_3HNH_4 = 36—38 mg Ammoniak.

6. Chlorammonium: 0,7—1,0 g.

---

[1]) Landw. Versuchsst. **28**, 321 u. Archiv f. Hyg. 1885, **3**, 39.

[2]) Landw. Jahrb. 1897, **26**, 76; 1901, **30**, 583.

7. Ammoniumsulfat: 0,8—1,0 g.
8. Chlornatrium: 15 g.
9. Natriumkarbonat: 5 g.
10. Chlorcalcium: 8 g.
11. Chlormagnesium: 7—8 g.
12. Chlorstrontium: 145—172 mg; diese Grenze kann durch allmähliche Steigerung der Gaben auf 181—235 mg erhöht werden.
13. Chlorbaryum: In einzelnen Fällen schadeten 20,3 mg, in anderen Fällen wirkten 64,3—500 mg nicht nachteilig, so daß es scheint, wie wenn die Fische sich gegen Chlorbaryum individuell sehr verschieden verhalten und sich in gewisser Hinsicht demselben anpassen können.
14. Zinksulfat: 31 mg $ZnO = 110$ mg $ZnSO_4$. Das ausgeschiedene feinflockige Zinkhydroxyd wirkt ferner noch dadurch nachteilig, daß es sich auf die Kiemen niederschlägt und den Atmungsvorgang beeinträchtigt.
15. Kupfersulfat: 4 mg $CuO = 8$ mg $CuSO_4$, selbst geringere Mengen können auf die Dauer nachteilig wirken.
16. Ferro- und Ferrisulfat: Je nach der Menge des ausgeschiedenen flockigen Ferrihydroxydes wird eine größere oder geringere Menge dieser Salze schädlich wirken; die ausgeführten Versuche ergeben eine schädliche Wirkung bei 40—50 mg Ferrosulfat. C. Weigelt hat bei 50 mg Ferrosulfat noch keine schädliche Wirkung feststellen können, wohl aber bei 15—30 mg Ferrisulfat.
17. Freier Kalk: 23 mg CaO.
18. Freie Schwefelsäure: 35—50 mg SO_3.
19. Schweflige Säure: 20—30 mg.
20. Freie Salzsäure: 50 mg.
21. Kalialaun: 300 mg $K_2Al_2(SO_4)_4 + 24\,H_2O$.
22. Chromalaun: 230 mg $K_2Cr_2(SO_4)_4 + 24\,H_2O$.

Ferner sind noch eine Reihe verschiedener Farbstoffe auf ihre Schädlichkeit für die Fische geprüft worden, doch können hier diese Versuchsresultate nicht im einzelnen mitgeteilt werden[1]).

2. Schädlichkeit für die Viehzucht.

Im allgemeinen muß für das Vieh ein gleich reines Wasser verlangt werden, wie für Menschen, wenn auch das Vieh gegen Verunreinigungen des Wassers nicht so empfindlich sein mag. Besonders für Milchvieh können Verunreinigungen des Tränkwassers insofern nachteilig wirken, als infolge davon die Milch eine fehlerhafte Beschaffen-

[1]) Vergl. Landw. Jahrb. 1901, **30**, 583.

heit annimmt; bei trächtigen Tieren kann durch Verunreinigung des Tränkwassers mit putriden Stoffen und mit abführenden Salzen (Chloriden, Sulfaten, Nitraten in größerer Menge) leicht Abortus entstehen, bei Pferden können dadurch Kolikanfälle verursacht werden u. s. f.

Ferner können die das Tränkwasser verunreinigenden Abwässer direkt giftig wirkende Bestandteile enthalten, wie Blei-, Kupfer-, Zink-, Arsen- und andere Verbindungen. Weiterhin kann aber auch durch ein derartig verunreinigtes Wasser bei Überschwemmungen der Wiesen oder Äcker das Futter verdorben werden, sei es, daß diese Verunreinigungen den Futterpflanzen mechanisch anhaften, sei es, daß die giftigen Bestandteile von den Pflanzen aufgenommen werden; in jedem Falle ist die Möglichkeit einer für die Gesundheit der Tiere nachteiligen Wirkung dieser Futterpflanzen bei der Verfütterung derselben gegeben. Man wird bei einer erforderlichen Untersuchung diese Bestandteile in den Fäces oder bei verendeten Tieren in den Futterresten des Magen- und Darminhaltes, unter Umständen auch im Harn finden.

8. Schädlichkeit für gewerbliche Zwecke.

Für gewerbliche und technische Zwecke ist jedes trübe, durch Schlamm- oder Farbstoffe oder durch mineralische Salze stark verunreinigte Wasser zu verwerfen. Inwieweit die verschiedenen Abwässer für gewerbliche und technische Zwecke nachteilig sein können, kann man rückschließend aus den nachfolgenden Anforderungen, welche für bestimmte technische und gewerbliche Zwecke an das zu verwendende Wasser zu stellen sind, ersehen.

Für die meisten technischen Betriebe ist eine der wichtigsten Fragen, welche Bestandteile ein Wasser als Kesselspeisewasser ungeeignet machen[1]). Hierbei hat man zwischen solchen Bestandteilen, welche das Kesselblech an sich angreifen und zerstören, und solchen, welche zu Kesselsteinbildungen Veranlassung geben und dadurch die Verbreitung der Wärme verlangsamen, zu unterscheiden. Zu den Stoffen ersterer Art gehören freie Säuren, Ammoniumsalze, Chlormagnesium, viel gelöster Sauerstoff, Humussubstanzen, Fett (von Maschinenölen herrührend). In Zuckerfabriken hat sich auch die Melasse als für Kessel nachteilig erwiesen. Die Bildung von Kesselstein ist nach den Untersuchungen von Ferd. Fischer besonders auf die Gegenwart von Calciumsulfat, Calciumkarbonat und Magnesiumkarbonat zurückzuführen. Zur Verhütung der Kesselsteinbildung werden allerlei sog. Kesselsteinmittel vorgeschlagen, welche aber insgesamt mindestens von sehr fraglicher Wirkung sind. Am sichersten vermeidet man das Absetzen von

[1]) Vergl. S. 837 ff.

Kesselstein, wenn man das Wasser reinigt, bevor es in den Kessel gelangt; dies geschieht am zweckmäßigsten durch Soda oder auch Kalk, Chlorbaryum etc. Die zur Reinigung des Wassers notwendige Menge Soda ändert sich naturgemäß je nach der Zusammensetzung des zu verwendenden Wassers, und hat man sich von der genügenden und doch nicht zu reichlichen Anwendung des Fällungsmittels durch eine Untersuchung des abgeklärten, gereinigten Wassers zu überzeugen.

Das Wasser für Papierfabriken, Färbereien, Druckereien, Bleichereien und Leimfabriken soll weich und namentlich frei von Eisen sein.

Bei der Zuckerfabrikation wirken die Sulfate und Alkalikarbonate und namentlich die Nitrate stark melassebildend und sind deshalb derartige Wässer bei der Zuckerfabrikation nicht zu gebrauchen.

Für alle Gärungsgewerbe, speziell für Bierbrauereien und Branntweinbrennereien ist ein durchaus klares, reines und weiches Wasser erforderlich. Vor allem soll das Wasser frei sein von fauligen Substanzen und möglichst wenig Mikroorganismen enthalten, da diese Nebengärungen verursachen, welche das Aroma und den Geschmack des Gärungsproduktes beeinträchtigen können.

Auch für den Molkereibetrieb sind derartige Wässer zu verwerfen, weil die mit solchem Wasser gereinigten Gefäße für die Rahmsäuerung schädliche Mikroorganismen zurückhalten und weil Butter, mit schlechtem Wasser gewaschen, bald ranzig und faulig wird.

4. Schädlichkeit für den Boden.

Ein Abwasser, bezw. ein durch ein Abwasser verunreinigtes Bachwasser kann nach drei Richtungen hin für den Boden nachteilig wirken. Enthält das Wasser viele suspendierte Schlammstoffe, wie Eisenoxydschlamm, Asche- oder Schlackenteilchen, Kohleteilchen, organische Fasern u. s. f., so können diese Substanzen den Boden verschlammen, indem sie dabei sich entweder dem Boden in dicker Schicht auflagern und die normale Vegetation ersticken, oder aber die Bodenporen verstopfen, dadurch eine Versauerung des Bodens herbeiführen und so eine nachteilige Veränderung der Vegetation hervorrufen.

Ferner kann ein Abwasser dem Boden Stoffe zuführen, welche für die Pflanzen entweder direkt schädlich sind, wie Rhodanammonium, arsenige Säure, Metalloxyde etc., oder aber infolge ihrer Oxydation schädlich wirkende Verbindungen liefern, wie z. B. Schwefelverbindungen.

Schließlich wirken freie Mineralsäuren, Chloride (Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium) und Sulfate (Ferro-, Kupfer- und Zinksulfat), bezw. die Nitrate, wenn sie in einem Abwasser auf die Wiesen oder Äcker gelangen, lösend auf die Bodenbestandteile, so daß bei

längerer Einwirkung der Boden immer mehr an Kalk, Magnesia und Kali verarmen und je nach dem Nährstoffreichtum des Bodens in kürzerer oder längerer Zeit Mindererträge liefern muß. Infolge dieser nährstofflösenden Wirkung derartiger Abwässer können im Anfange der Einwirkung bessere Erträge erzielt werden; man begegnet daher vielfach der Ansicht, daß diese Wässer nicht schädlich wirken; vielfache Erfahrungen der Praxis und umfassende wissenschaftliche Untersuchungen lassen aber keinen Zweifel an der nachteiligen Wirkung dieser Abwässer zu. Bei der Einwirkung der Sulfate bleibt das betreffende Metalloxyd im Boden zurück und kann durch die Pflanzen aufgenommen werden. Die Chloride bewirken in dem Boden außerdem noch ein festeres Zusammenlagern der Tonteilchen; dadurch wird der Boden dicht und somit weniger ertragsfähig.

Bei der Feststellung der Beschädigung eines Bodens durch Abwässer ist demnach nicht nur der betreffende schädliche Bestandteil in dem Boden und in den auf dem Boden gewachsenen Pflanzen zu bestimmen, sondern außerdem auch noch der Gehalt an Kalk, Magnesia und Kali, sowie die größere oder geringere dichte Lagerung der Bodenteilchen gegenüber einem Boden derselben Art, welcher aber nicht durch das Abwasser gelitten hat, zu ermitteln. In einigen Fällen zeigt auch die Vegetation selbst die Einwirkung eines bestimmten Abwassers auf den Boden an; so ist z. B. für die durch Zinkverbindungen verdorbenen Böden das Vorkommen von Arabis Halleri oder Petraea, für die durch Kochsalz verdorbenen Böden Atriplex hastata charakteristisch.

Die Probenahme und Untersuchung des Bodens erfolgt nach den unter „Boden“ angegebenen Methoden.

5. Schädlichkeit für die Pflanzen.

Die Einwirkung pflanzenschädlicher Abwässer auf die Pflanzen ist zum Teil nicht durch die Untersuchung der Pflanzen nachzuweisen, da sich die betreffenden schädlichen Bestandteile sehr bald im pflanzlichen Organismus verändern, wie z. B. Rhodanammonium. Andere pflanzenschädliche Bestandteile werden von den Pflanzen nur in sehr geringer Menge aufgenommen, z. B. arsenige Säure. Dagegen gibt es auch eine größere Reihe von pflanzenschädlichen Bestandteilen, welche von den Pflanzen in größeren Mengen aufgenommen werden; dazu sind vor allem die Chloride und Metallsulfate zu rechnen.

6. Schädlichkeit für das Grund- und Brunnenwasser.

Wenn durch das Versickern eines Abwassers in den Boden die Zusammensetzung des Grund- und Brunnenwassers beeinflußt worden ist, so müssen sich in demselben die für das betreffende Abwasser

charakteristischen Bestandteile oder aber deren Umsetzungsprodukte mit Bodenbestandteilen nachweisen lassen. Es empfiehlt sich, bei derartigen Untersuchungen auch auf der Verbindungslinie zwischen der verunreinigenden Quelle und dem verunreinigten Brunnen Grundwasserproben zu entnehmen, da deren Untersuchungsergebnisse Anhaltepunkte für die Beurteilung einer etwaigen Einwirkung des Abwassers auf die Zusammensetzung des Brunnenwassers gewähren können.

Im übrigen sei auf die Werke von J. König: „Die Verunreinigung der Gewässer, deren schädliche Folgen, nebst Mitteln zur Reinigung der Schmutzwässer“ (Berlin, Julius Springer, 2. Auflage, 1899) und „Die Untersuchung landwirtsch. u. gewerbl. wichtiger Stoffe“ (Berlin, Paul Parey, 2. Auflage, 1898), ferner von C. Weigelt: „Vorschriften für die Entnahme und Untersuchung von Abwässern und Fischwässern nebst Beiträgen zur Beurteilung unserer natürlichen Fischgewässer“ (Berlin, Verlag des deutschen Fischereivereins) verwiesen.

Boden[1].

Von

Dr. **E. Haselhoff,**

Vorsteher der landwirtsch. Versuchsstation u. Privatdozent a. d. Kgl. Universität in Marburg.

—

Nach der Entstehungsweise, Beschaffenheit und landwirtschaftlichen Behandlung unterscheiden wir zwei Hauptarten von Böden, nämlich Mineral- und Moorböden; die ersteren zeichnen sich vorwiegend durch einen hohen Gehalt an mineralischen Bestandteilen, die letzteren durch einen hohen Gehalt an organischen Stoffen aus.

Bei der großen Verschiedenheit dieser beiden Bodenarten in ihrer Zusammensetzung und Beschaffenheit ist es erklärlich, daß auch die Art und Weise der Untersuchung eine verschiedene sein muß. Die Untersuchung der Mineralböden ist in neuerer Zeit wenig, diejenige der Moorböden dagegen besonders von der Moorversuchsstation Bremen eifrigst gefördert worden. Die früheren Untersuchungen beschäftigen sich fast ausschließlich mit Mineralböden. Auf Grund der von Liebig ausgesprochenen Ansicht, daß die Pflanze ihre Nahrung aus der Atmosphäre und dem Boden entnehme und daß eine Vegetation nur dann auf einem Boden möglich sei, wenn dieser die Aschenbestandteile der Pflanze enthalte, glaubte man aus dem durch die chemische Untersuchung festgestellten Gehalt an Pflanzennährstoffen Schlüsse auf die Fruchtbarkeit des Bodens ziehen zu können. Die Folge davon war, daß der chemischen Analyse des Bodens besondere Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Man sah jedoch bald ein, daß man den Wert der chemischen Untersuchung eines Bodens für die Beurteilung der Fruchtbarkeit desselben überschätzt hatte, daß neben dem Gehalt an Pflanzennährstoffen auch noch andere

[1]) J. König, Die Untersuchungen landw. und gewerbl. wichtiger Stoffe. Berlin, Paul Parey, 1898. E. Haselhoff: E. Wolffs Anleitung zur chemischen Untersuchung landw. wichtiger Stoffe. Berlin, Paul Parey, 1899. F. Wahnschaffe, Anleitung zur wissenschaftlichen Bodenuntersuchung. Berlin, Paul Parey, 1903.

Faktoren bei der Fruchtbarkeit des Bodens mitsprechen, und dieses führte zu der mechanischen und physikalischen Untersuchung der Böden. Immerhin kann uns aber die chemische Bodenanalyse, besonders in Verbindung mit dem Vegetationsversuche, wertvolle Anhaltspunkte für die Beurteilung eines Bodens geben.

Da die im Boden enthaltenen Pflanzennährstoffe sich in einem sehr verschiedenen Löslichkeitszustande befinden, so ist es einleuchtend, daß das Resultat der Analyse in hohem Grade abhängig sein muß von der Art des Lösungsmittels, welches man in Anwendung bringt. Ein gleichmäßiges Verfahren bei der Bodenanalyse ist daher zur Erlangung allgemein vergleichbarer Resultate unbedingt notwendig. Ich werde im Nachfolgenden die vom Verbande landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche getroffenen Vereinbarungen zu Grunde legen. Ferner ist es selbstverständlich, daß die nachher angegebenen Untersuchungsmethoden nicht immer sämtlich Anwendung finden müssen; um hierfür einen Anhalt zu gewähren, will ich nachfolgend die Fragen, welche bei der Bodenuntersuchung vorzugsweise beachtet werden müssen, nach F. Wahnschaffe kurz angeben:

1. Das gesamte Bodenprofil, soweit es für die Pflanzenernährung von Wichtigkeit ist (zumeist die Ackerkrume, der flachere und tiefere Untergrund), ist bei der Untersuchung zu berücksichtigen.

2. Alle drei Bodenschichten (die Ackerkrume stets, sofern sie nicht dem Moorboden entstammt) sind möglichst der mechanischen Analyse zu unterwerfen, da hierdurch Aufschluß über die physikalischen Eigenschaften und die mechanische Mengung des Bodens erhalten wird.

3. Für die Beurteilung des Untergrundes ist die Bestimmung des Gehaltes an kohlensaurem Kalk und an Ton von Wichtigkeit.

4. Sollten die Schichten des Untergrundes zu Meliorationszwecken verwertet werden, so sind sie auf die für das Pflanzenwachstum nützlichen und schädlichen Stoffe zu untersuchen; erstere sind vornehmlich kohlensaurer Kalk und Phosphorsäure, letztere schwefelsaures Eisenoxydul, freie Schwefelsäure und Schwefeleisen.

5. Bei allen chemischen und physikalischen Untersuchungen der Ackerkrume ist stets der bei 105° getrocknete Feinboden (unter 2 mm Durchmesser) anzuwenden und die Resultate sind darauf zu beziehen.

6. Was die Abscheidung der Bodenkonstituenten betrifft, so ist in dem bei 105° getrockneten Feinboden der Ackerkrume der Gehalt an Kalk, Ton, Humus und Sand festzustellen.

7. Die Bestimmung des Stickstoffs ist, abgesehen von den Moorböden, nur in der Ackerkrume auszuführen.

8. Für die Bestimmung der Pflanzennährstoffe ist der Aus-

zug mit kochender konz. Salzsäure zu verwenden; es sind in erster Linie Kalk, Magnesia, Kali, Phosphorsäure und Schwefelsäure zu bestimmen; erst in zweiter Linie sind Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd und Natron zu berücksichtigen.

9. Zur Bestimmung der unmittelbar zur Verfügung stehenden Pflanzennährstoffe ermittelt man für Kali den in Kalkwasser löslichen Anteil daran und für Phosphorsäure diejenige Menge, welche in Zitronensäure oder Essigsäure löslich ist.

10. Die Bestimmung des Knopschen Absorptionskoeffizienten erfolgt nur bei Oberkrumen.

11. Von den physikalischen Untersuchungen sind in erster Linie die Wasserkapazität (wenn möglich auf freiem Felde), die Kapillarität und Benetzungswärme zu berücksichtigen.

A. Mineralboden.

1. Probenahme.

Die Aufnahme der Bodenproben geschieht je nach der Größe der Fläche (eine möglichst gleichmäßige Bodenbeschaffenheit vorausgesetzt) an 3, 5, 9, 12 oder mehr verschiedenen, in gleicher Entfernung von einander gelegenen Stellen. Die Proben werden durch senkrechten, gleich tiefen Abstich bis zur Pflugtiefe genommen, für etwaige Untersuchung des Untergrundes bis zu 60 bezw. 90 cm Tiefe. Die Einzelproben werden entweder getrennt untersucht oder, wenn es sich um Feststellung eines Durchschnittswertes handelt, sorgfältig gemischt und von der Mischung ein geeignetes Quantum zur Untersuchung verwendet.

Bei der Probenahme bedient man sich zweckmäßig des Schnecken- oder amerikanischen Tellerbohrers.

Behufs vollständiger Untersuchung des Bodens müssen wenigstens 4—5 kg Boden zur Verfügung stehen, welche an der Luft oder in einem mäßig erwärmten Trockenschrank bei 30—40°, stets gegen Staub etc. sorgfältig geschützt, ausgetrocknet werden.

Bei der Probenahme sind zugleich sorgfältige Notizen zu sammeln über:

a) den geognostischen Ursprung des Bodens,

b) die Tiefe der Ackerkrume und über den Zustand des zunächst unter der Ackerkrume liegenden Untergrundes, sowie womöglich über die Beschaffenheit der tieferen Schichten,

c) die klimatischen Verhältnisse, namentlich auch über die Lage des Feldes über dem Meeresspiegel,

d) die Art der Bestellung und Fruchtfolge in den vorhergehenden Jahren,

e) die Art und Menge der stattgehabten Düngung,

f) die in den vorhergehenden Jahren wirklich erzielten Erträge und womöglich auch über die Durchschnittserträge des betreffenden Feldes bei dem Anbau der wichtigeren Kulturpflanzen,

g) die Beurteilung des Bodens durch den praktischen Landwirt (Beschaffenheit, Ertragsfähigkeit etc.),

h) Grundwasserstand, Neigung des Bodens etc.

Aus dem lufttrockenen Boden werden die größeren Steine und Steinchen gesammelt und von demselben abgesiebt, mit Wasser abgespült und deren mineralogische Beschaffenheit, Gewicht und ungefähre Größe ermittelt.

2. Mechanische Untersuchung.

Die mechanische Bodenanalyse bezweckt die quantitativen Ermittelungen der Mengenverhältnisse der den Boden zusammensetzenden gröberen und feineren Bestandteile. Diese Kenntnis ist aus folgendem Grunde wichtig. Die Feinerde (Ton) ist zwar in chemischer Hinsicht als die Trägerin der Fruchtbarkeit anzusprechen, da sie alle Pflanzennährstoffe in reichlicher und in einer den Pflanzenwurzeln zugänglichen Form enthält, dagegen ist sie von ungünstiger physikalischer Beschaffenheit, denn sie ist undurchlassend für Wasser und nach dem Eintrocknen auch undurchdringlich für Luft; auch besitzt sie ein sehr hohes Wasserfassungsvermögen und verändert durch Aufnahme und Abgabe von Wasser ihr Volumen sehr bedeutend. Alle diese für die Fruchtbarkeit eines Bodens ungünstigen Eigenschaften der Feinerde können vermindert oder vollkommen beseitigt werden durch Beimengung der gröberen skelettartigen Teile.

Die Korngröße von mehr als 2—3 mm Durchmesser ermittelt man durch Absieben mittels Siebe von 2—3 mm Lochweite, die anderen Körnungsprodukte durch die Schlämmanalyse.

Nach J. Kühn (Landw. Versuchsst. 1893, **42**, 153) verfährt man bei der Untersuchung zweckmäßig in folgender Weise:

Die zu untersuchende Bodenprobe wird in möglichst frischem Zustande so weit zerkleinert, daß bei dem späteren Sieben auf einem 5 mm-Siebe nur Steine zurückbleiben. Sie wird dann gleichmäßig an einem vor Staub geschützten Ort ausgebreitet, bis sie lufttrocken geworden ist. Hierauf wird sie gewogen und durch ein 5 mm-Sieb getrennt. Die auf dem Siebe verbleibenden Steine (> 5 mm) werden durch aufgegebenes Wasser von anhängenden Erdteilen gereinigt und in lufttrockenem Zustande gewogen. Das Gewicht derselben wird in Prozenten des Gesamtbodens ausgedrückt.

Der durch das 5 mm-Sieb gefallene Boden besteht nur aus gröberen Gesteinstrümmern und aus der Feinerde (< 2 mm). Die ersteren werden bei Schwemmlandsböden als Kies, bei Verwitterungsböden als Grus bezeichnet und zwar:

Korngröße: Durchmesser in mm		Bezeichnung:
	Über 5	Steine (Grus, Kies),
	- 5—2	Grand,
Feinerde	- 2—1	sehr grober Sand,
	- 1—0,5	grober Sand,
	- 0,5—0,2	mittelkörniger Sand,
	Unter 0,2	feiner Sand,
	Abschlämmbare Teile	(sehr feiner Sand, Mineralstaub, Ton etc.).

Die abschlämmbaren Teile sind durch das Mikroskop auf ihren Gehalt an größeren und kleineren Quarzstaubkörnchen, Glimmer, Tonteilchen etc. zu untersuchen.

Zur Ausführung der Untersuchung werden von dem durch das 5 mm-Sieb gefallenen staubfreien Boden, bei feinerdigerer Beschaffenheit desselben, 50 g, bei kies- oder grusreicheren Böden 100 g verwendet und zunächst in einer Porzellanschale mit einem halben Liter Wasser unter häufigem Umrühren mittels eines Spatels so lange in gelindem Sieden erhalten, bis alle Bodenteilchen völlig zerkocht sind. Nach genügendem Erkalten gibt man die zerkochte Bodenmasse durch ein 2 mm-Sieb in einen Kühnschen Schlämmzylinder. Der auf dem Siebe verbleibende Rückstand wird über dem Zylinder sorgfältig mit der Spritzflasche abgespült und dann an der Luft getrocknet. Durch ein 3 mm-Sieb wird er in groben Kies und Grus (5—3 mm) und in feinen Kies oder Grus (3—2 mm) getrennt und jeder Teil für sich gewogen.

Leider herrscht über die Bezeichnung Feinerde keine Übereinstimmung; es ist deshalb für alle Fälle angezeigt, bei jeder Bodenanalyse anzugeben, auf welche Korngröße sich die Bezeichnung der zur Untersuchung verwendeten Feinerde bezieht.

Die Feinerde wird durch Schlämmen in weitere Körnungsprodukte zerlegt. Die bei der Schlämmanalyse verwendeten Apparate beruhen entweder auf dem Prinzipe, die gröberen Teile von den feineren durch ihre verschiedene Fallgeschwindigkeit im ruhenden Wasser zu trennen oder die Trennung durch einen aufsteigenden Wasserstrom zu bewirken; zu den Apparaten der ersteren Art gehört der Kühnsche Schlämm-

zylinder, zu denjenigen der zweiten Art der Schlämmapparat von Schöne (S. 711). Ich führe hier nur den Kühnschen Schlämmzylinder eingehender auf; derselbe zeichnet sich durch eine leichte und sichere Handhabung aus und gibt gute Resultate.

Der Kühnsche Schlämmzylinder besteht aus einem 30 cm hohen Glaszylinder von 8,5 cm lichter Weite, an dessen unterem Ende, 5 cm vom Boden, ein Tubus von 1,5 cm Weite angebracht ist, welcher mittels eines Gummistopfens geschlossen wird.

Zur Ausführung des Schlämmversuches bringt man die Feinerde in den Schlämmzylinder, gibt so viel Wasser zu, daß dasselbe bis zu der 2 cm unter dem Rande des Zylinders angebrachten Marke reicht, und rührt mit einem glatten Holzstab ca. 1 Minute lang gründlich um. Dann zieht man den Rührstab schnell heraus und läßt das von ihm abfließende Wasser in den Zylinder tropfen. Diesen läßt man 10 Minuten lang ruhig stehen, zieht dann den Stopfen aus dem Tubus und läßt das trübe Wasser ablaufen, wobei man eine Probe in einem Reagensglas auffängt. Letzteres wiederholt man bei jedem folgenden Aufschlämmen und vereinigt die gleich großen Proben in einem Becherglase. Nach Beendigung der Schlämmoperation wird der Inhalt des Becherglases abfiltriert, die auf dem Filter bleibende Masse innig gemischt und zur mikroskopischen Untersuchung verwendet.

Nach jedem Abschlämmen schließt man den Tubus wieder, wobei man stets darauf zu achten hat, daß der Stopfen genau mit der inneren Wand des Zylinders abschneidet. Dann füllt man bis zur Marke, rührt um und läßt auch bei jedem folgenden Abschlämmen 10 Minuten lang ruhig stehen, um dann ablaufen zu lassen, wieder aufzufüllen und so lange damit fortzufahren, bis nach 10 Minuten langem Stehen über dem Tubus keine schwebenden Bodenpartikelchen mehr wahrzunehmen sind.

Der im Schlämmzylinder zurückbleibende Sand wird mit Hilfe der Spritzflasche in eine Porzellanschale gebracht und auf dem Wasserbade zur völligen Trockne eingedampft. Damit der Sand die Luftfeuchtigkeit wieder anzieht, läßt man die Schale etwa 24 Stunden an einem vor Staub geschützten Ort stehen und wiegt zunächst den gesamten Sand. Hierauf siebt man erst durch das 1 mm-Sieb, dann durch das 0,5 mm-Sieb und das 0,25 mm-Sieb, um so das Gewicht des sehr groben Sandes oder Grandes (2—1 mm), des groben Sandes (1—0,5 mm), des feinen Sandes (0,5—0,25 mm) und des sehr feinen Sandes ($<$ 0,25 mm) zu erhalten. Eine bei dem Vergleiche mit dem Gesamtgewichte des Sandes durch Verstäuben beim Sieben sich ergebende Differenz ist dem „sehr feinen Sande“ zuzurechnen. Die gefundenen Gewichtsmengen von Kies oder Grus und Sand sind in Prozenten des steinfreien, lufttrockenen Bodens auszudrücken. Die Menge der abschlämmbaren Teile ergibt sich aus der Differenz zwischen dem ursprünglichen Gewichte des zur Untersuchung verwendeten steinfreien, lufttrockenen Bodens (50 oder 100 g) und dem Gewichte von Kies oder Grus und Sand.

Dem Ergebnis der Schlämmanalyse ist immer das Resultat der mikroskopischen Untersuchung hinzuzufügen. Findet eine eingehendere Feststellung

der mineralogischen Beschaffenheit der Feinerde nicht statt, so ist doch stets schätzungsweise anzugeben, in welchem Verhältnis größere Quarzstaubkörnchen im Vergleich zu den feineren Gemengteilen in den abschlämmbaren Teilen der untersuchten Bodenprobe vorhanden sind.

3. Physikalische Untersuchung.

Die physikalische Untersuchung des Bodens wird dadurch erschwert, daß es unmöglich ist, die Bodenarten zur Untersuchung im Laboratorium in derselben Art der Zusammenlagerung zu verwenden, welche sie in der Natur zeigen. Hierdurch verlieren die durch die Untersuchung gewonnenen Resultate an Wert für die Praxis und infolge dessen gehört die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften eines Bodens zu den Seltenheiten im chemischen Laboratorium. Ich kann mich deshalb hier auch auf die Angabe der Bestimmung folgender physikalischer Eigenschaften beschränken.

a) Bestimmung der Kapillarität oder des Aufsaugungsvermögens des Bodens. Die Kapillarität steht in engster Beziehung zu der mechanischen Zusammensetzung des Bodens; je feiner die Gemengteile sind, desto mehr kapillare Hohlräume sind vorhanden und desto größer ist das Aufsaugungsvermögen. Das kapillar festgehaltene Wasser bestimmt im wesentlichen den Kulturwert des Bodens, während jeder Überschuß an Grundwasser die Vegetation benachteiligt und durch Entwässerungsanlagen beseitigt werden muß. Zur Bestimmung der Kapillarität werden 100 cm lange, in Zentimeter eingeteilte Glasröhren von 2 cm lichtem Durchmesser am unteren Ende mit feinem Mull oder dünner Leinwand verschlossen — zweckmäßig mit einem Kautschukring befestigt —, darauf diese Röhren unter gelindem Aufklopfen mit lufttrockenem Feinboden gefüllt und in senkrechter Stellung, 1—2 cm tief, in eine mit Wasser gefüllte Glaswanne eingesenkt. Man stellt nunmehr die Zeit fest, welche die Flüssigkeit gebraucht, um von unten her 20—30—40—50—60—70 cm hoch aufzusteigen, und in welcher Zeit dieselbe das Maximum des Aufsteigens erreicht hat. Das aus der Wanne von dem Boden aufgenommene Wasser ist stets zu ersetzen.

b) Bestimmung der wasserfassenden Kraft oder Wasserkapazität des Bodens. Die wasserfassende oder wasserhaltende Kraft eines Bodens ist die Fähigkeit desselben, eine gewisse Menge von flüssigem Wasser in seine Poren aufzunehmen. Zur Bestimmung derselben verfährt man wie folgt: Ein Zylinder aus Zinkblech oder Glas von 4 cm lichtem Durchmesser und genau 200 ccm Rauminhalt ist am Boden mit einem feinen Nickeldrahtnetz versehen. Vor dem Versuch legt man auf den Drahtnetzboden des Zylinders feine, angefeuchtete

Leinwand, darauf füllt man die lufttrockene Erde in kleinen Portionen in den Zylinder, indem man zugleich durch gelindes Aufklopfen des Zylinders auf eine weiche Unterlage ein dichtes und gleichförmiges Zusammensetzen der Bodenteilchen bewirkt. Man wägt nun den mit Boden gefüllten Zylinder, stellt dann denselben so tief in einer Glaswanne in Wasser, daß der Siebboden 5—10 mm in das Wasser hineinreicht, stellt eine Glasglocke darüber, um die Luft abzuhalten, und läßt die Erde von unten her sich mit Wasser vollsaugen. Die Feuchtigkeit erscheint je nach der Beschaffenheit des Bodens in kürzerer oder längerer Zeit an der Oberfläche desselben. Man läßt den Apparat in Wasser stehen, bis nach wiederholtem Wägen nur noch höchst unbedeutende Gewichtsveränderungen zu bemerken sind. Die gesamte Gewichtszunahme ergibt die Menge des absorbierten Wassers.

c) Bestimmung der Absorptionsgröße des Bodens gegen $^1/_{10}$ bezw. $^1/_{100}$ Normallösungen der wichtigeren Pflanzennährstoffe. Man verwendet hierbei zweckmäßig Lösungen von Chlorammonium, Kaliumnitrat, Calciumnitrat, Magnesiumsulfat und Monocalciumphosphat, welche $^1/_{10}$ bezw. $^1/_{100}$ des Molekulargewichtes, in Grammen ausgedrückt, in 1 l enthalten. Zur Prüfung der Absorptionsgröße eines Bodens gegen eine vollständige Nährstofflösung benutzt man eine Lösung, welche gleichzeitig Kaliumnitrat, Calciumnitrat, Magnesiumsulfat und saures phosphorsaures Calcium, und zwar von jedem Salze die einer $^1/_{50}$ Normallösung desselben entsprechende Menge, enthält.

Die Absorptionsversuche werden mit lufttrockenem Boden, welcher durch ein 0,5 mm-Sieb gesiebt ist, ausgeführt. 50 g dieses Bodens werden mit 200 ccm der betreffenden Normallösung 48 Stunden in einem dicht verschlossenen Kolben unter wiederholtem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen; dann wird möglichst schnell durch ein Faltenfilter filtriert und im Filtrat derjenige Bestandteil bestimmt, dessen absorbierte Menge man erfahren will.

Mehr den natürlichen Verhältnissen entspricht die Filtriermethode von W. Pillitz und N. Zalomanoff[1]). Der hierbei verwendete Apparat besteht aus zwei senkrecht aufeinander gestellten Zylindern, welche durch Glasröhren und Gummischlauch, welch letzterer einen Quetschhahn trägt, verbunden sind. Der untere Zylinder ist in ccm eingeteilt. Das Verbindungsröhrchen ist in dem oberen Zylinder mit Fließpapier bedeckt. Bei der Ausführung des Versuches gibt man in den oberen Zylinder zunächst den Boden und darauf die anzuwendende Lösung. Man öffnet nun den Quetschhahn, läßt ein bestimmtes Volumen Lösung tropfenweise durch den Boden filtrieren und schließt den Quetschhahn

[1]) J. Kühn, Berichte d. landw. Instituts Halle 1880, 40.

wieder. Man rührt die durchfiltrierte und die im oberen Zylinder verbliebene Flüssigkeit um, bestimmt in beiden Flüssigkeiten die Menge der vorhandenen Bestandteile und erhält aus der Differenz die absorbierte Menge.

Nach dem Vorschlage von M. Fesca gibt man die Menge des absorbierten Bestandteiles in mg an, bezogen auf die Einheit 100 g Boden, und bezeichnet diese Zahl als Absorptionskoeffizient.

Für die Zwecke der Bodenbonitierung genügt es nach Knop[1]), das Absorptionsvermögen des Bodens gegen Ammoniak zu bestimmen. F. Wahnschaffe weist aber mit Recht darauf hin, daß es falsch sein würde, den Boden allein nach der Absorption zu beurteilen, denn eine einzelne für den Boden günstige Eigenschaft kann durch andere ungünstig wirkende Eigenschaften hinsichtlich ihres Wertes völlig aufgehoben werden. Knop verfährt bei der Bestimmung des Absorptionsvermögens wie folgt: 50 g der durch ein $^1/_4$—$^1/_3$ mm-Sieb hindurchgegangenen Erde werden mit 5 g Kreidepulver gemischt. Dieser Zusatz von Kreide ist besonders bei kalkarmen Böden notwendig und hat nach Knop den Zweck, die bei der Absorption des Ammoniaks aus dem Chlorammonium frei werdende Salzsäure zu binden. Die Mischung von Boden und Kreide wird alsdann mit 100 ccm einer Salmiaklösung unter öfterem Umschütteln 48 Stunden in Berührung gelassen. Die Salmiaklösung wird so bereitet, daß sie in 208 ccm 1 g Salmiak = 0,2616 g Stickstoff enthält, welche bei der Zersetzung in Knops Azotometer genau den Raum von 208 ccm (bei 0° und 760 mm Barometerdruck) einnehmen, so daß also 1 ccm dieser Lösung auch 1 ccm Stickstoffgas entspricht. Nach der Digestion mit dieser Lösung wird durch ein trockenes Filter filtriert und in 20 oder 40 ccm des Filtrates der Stickstoff mittels des Knopschen Azotometers bestimmt. Aus der Differenz ergibt sich die Menge Stickstoff, welche aus 100 ccm der Lösung durch 50 g Erde absorbiert wurde, und daraus die Menge, welche 100 g Erde absorbieren. Die Zahl, welche diese Menge Stickstoff in ccm ausdrückt, wird als Absorptionsgröße bezeichnet und dient als Maßstab für das Absorptionsvermögen verschiedener Erden.

R. Gans verwendet bei den Absorptionsbestimmungen nach der Knop-Methode den durch das 2 mm-Sieb gegebenen Feinboden, einmal, weil dieser als Ausgangsmaterial für alle übrigen Bodenuntersuchungen dient, und weiter, weil sich größere Mengen Feinerde unter 0,5 mm Durchmesser wegen der Feinheit des Siebes nur mühsam herstellen lassen. Ferner hält Gans den Zusatz von kohlensaurem Kalk bei der Stickstoffabsorption für unnötig, da keine freie Salzsäure entsteht, dann

[1]) Landw. Versuchsst. **17**, 85.

aber auch für unzulässig, weil durch Kalkzusatz die Bildung zeolithartiger Körper aus tonigen Substanzen und ferner von humussaurem Kalk befördert wird, diese Verbindungen an der Absorption aber hauptsächlich beteiligt sind.

d) Auf weitere Eigenschaften des Bodens, deren Ermittelung zur Beurteilung der Fruchtbarkeit des Bodens von Bedeutung ist, kann hier nur hingewiesen werden; es sind folgende Eigenschaften: Verdunstungsfähigkeit, Filtrationsfähigkeit, Absorptionsvermögen für Wasserdampf und Sauerstoff, Durchlüftungsfähigkeit, Verhalten gegen Wärme u. a. m. In der Benetzungswärme des Bodens glaubt A. Mitscherlich (Journ. f. Landw. 1898, **46**, 255 und Landw. Jahrb. 1901, **30**, 361) alle aus der mechanisch-chemischen Bodenanalyse erhaltenen Resultate in einer Größe darstellen zu können; man versteht darunter die Wärme, welche der Boden bei seiner Benetzung mit Wasser entwickelt. Die Benetzungswärme ist nach Wilhelmy von der Größe und Form der Oberfläche, sowie von den spezifischen Adhäsionskonstanten der einzelnen Bodenteilchen abhängig. Zu seinen Bestimmungen benutzt Mitscherlich das Bunsensche, von Schuller und Wartha verbesserte Eiskalorimeter. Auf die nähere Ausführung der Methode kann hier nicht im einzelnen eingegangen werden; es sei auf die Literatur verwiesen.

4. Chemische Untersuchung.

Zur chemischen Untersuchung nimmt man den durch trockenes Absieben mittels des 2 mm-Siebes erhaltenen Feinboden und zwar in lufttrockener, nicht durch vorheriges Erhitzen veränderter Form. Bei gewöhnlicher, möglichst rasch auszuführender Bodenanalyse wird Wassergehalt, Glühverlust, Stickstoff- und Humusgehalt bestimmt und außerdem das durch 3 Stunden langes Erwärmen des Bodens mit 10-prozentiger Salzsäure — auf 1 Gewichtsteil Boden 2 Volumenteile 10-prozentiger Säure unter Berücksichtigung der Karbonate des Bodens — auf dem Wasserbade erhaltene Extrakt auf seine Bestandteile untersucht; letztere Untersuchung wird zumeist auf Kalk, Kali und Phosphorsäure beschränkt.

Um die chemische Konstitution eines Bodens besser beurteilen zu können, behandelt man den Boden sukzessive mit

a) kohlensäurehaltigem Wasser,
b) kalter konzentrierter Salzsäure,
c) heißer konzentrierter Salzsäure,
d) konzentrierter Schwefelsäure,
e) Flußsäure.

a) Behandlung des Bodens mit kohlensäurehaltigem Wasser. 1500 g Boden werden mit 6000 ccm des mit Kohlensäure zu

1/4 gesättigten Wassers in einer gut verschließbaren Flasche übergossen und durchgeschüttelt. Das kohlensäurehaltige Wasser erhält man in der Weise, daß man 1500 ccm destillierten Wassers bei gewöhnlicher Temperatur und mittlerem Luftdruck vollständig mit Kohlensäure sättigt und darauf mit 4500 ccm Wasser verdünnt. Unter häufigem Umschütteln läßt man die Mischung 3 Tage lang stehen, läßt dann absetzen, gießt 2/3 der Flüssigkeit = 4000 ccm = 1000 g Boden möglichst klar ab und filtriert sie darauf durch ein doppeltes Filter unter Bedecken des Trichters. Ein Teil des Filtrates wird in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand bei 125° getrocknet und gewogen. Man erfährt so die Gesamtmenge der in Lösung gegangenen Substanzen. Um auch die Menge der gelösten Mineralstoffe kennen zu lernen, glüht man den Rückstand gelinde unter wiederholter Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak und wägt. Dieser Rückstand kann auch zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile dienen.

b) Behandlung des Bodens mit kalter konzentrierter Salzsäure. 750 g Boden werden in einer mit Glasstöpsel versehenen Flasche mit 1500 ccm 25-prozentiger Salzsäure[1]) übergossen und unter häufigem Umschütteln 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierbei müssen die im Boden enthaltenen Karbonate berücksichtigt werden, d. h. man muß eine um so stärkere Salzsäure verwenden, je reicher der Boden an Karbonaten ist, so daß nach Sättigung der Karbonate auf 1 Gewichtsteil des lufttrockenen Bodens stets 2 Volumteile 25-prozentiger Salzsäure einwirken.

Nach beendeter Einwirkung dekantiert man 1000 ccm = 500 g Boden ab, verdampft im Wasserbade unter Zusatz von wenigen ccm Salpetersäure — zur Oxydation des Eisenoxyduls und zur Zerstörung der organischen Substanz — zur Trockne, scheidet die Kieselsäure durch wiederholtes Befeuchten des Rückstandes mit Salzsäure und Trocknen bei 100—105° C. in bekannter Weise ab, löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure, füllt mit der abgeschiedenen Kieselsäure zu 1000 ccm auf, filtriert durch ein Faltenfilter und bestimmt in dem Filtrat in drei Portionen 1. Eisenoxyd, Tonerde, Mangan, Kalk und Magnesia, 2. Schwefelsäure und Alkalien, 3. Phosphorsäure.

Die Bestimmung dieser Bestandteile erfolgt nach den bekannten Methoden. Man fällt Eisenoxyd und Tonerde durch Natriumacetat als basisch essigsaure Salze bezw. Phospate, löst den Niederschlag in Schwefelsäure, teilt die Lösung in 2 Teile, fällt in der einen Hälfte $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$ und bestimmt in der anderen Hälfte das Eisen

[1]) Die Salzsäure muß frei sein von Arsen, da letzteres die Bestimmung der Phosphorsäure unrichtig ausfallen lassen würde.

nach der Reduktion titrimetrisch mit Chamäleonlösung. Aus der Differenz des obigen Befundes an Eisenoxyd + Tonerde + Phosphorsäure und dem zuletzt gefundenen Eisen + Phosphorsäure, welche besonders zu ermitteln ist, erhält man den Gehalt an Tonerde. Das Mangan wird zweckmäßig in dem essigsauren Filtrat durch Chlor als Superoxyd abgeschieden; letzteres wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Ammon übersättigt, das kohlensaure Mangan abfiltriert, durch Glühen in Manganoxyduloxyd übergeführt und als solches gewogen. Die von dem Mangansuperoxyd abfiltrierte Flüssigkeit erhitzt man bis zum Sieden, um das Chlor zu verjagen, neutralisiert dieselbe mit Ammoniak und fällt den Kalk mit oxalsaurem Ammon, filtriert nach mehrstündigem Stehen, glüht den Niederschlag und wägt ihn als Calciumoxyd. Das Filtrat von dem oxalsauren Kalk wird zur Fällung der Magnesia mit Ammoniak und phosphorsaurem Natrium versetzt, der Niederschlag nach 12-stündigem Stehen filtriert, geglüht und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen (vgl. S. 414).

Die Schwefelsäure wird durch Zusatz von Chlorbaryum als Baryumsulfat gefällt und als solches gewogen. Das erhaltene Filtrat versetzt man unter Erwärmen mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon, filtriert, wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus und verdampft das Filtrat in einer großen Platinschale oder in einer glasierten Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne. Die trockenen Ammonsalze werden in letzterem Falle mittels eines Platinspatels in eine kleinere Platinschale gebracht und über freier Flamme vorsichtig verjagt; nach dem Erkalten spült man die noch in der Porzellanschale verbliebenen Reste in die Platinschale, setzt Oxalsäure hinzu, verdampft auf dem Wasserbade und glüht vorsichtig. Dabei gehen die oxalsauren Salze in Karbonate über und werden die Alkalien von den noch vorhandenen Resten von Magnesia, Kalk, Baryt, Mangan, Tonerde etc. getrennt. Der Glührückstand wird mit heißem Wasser aufgenommen, filtriert und das Filtrat nach Ansäuern mit Salzsäure in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft; der Rückstand wird schwach geglüht und als Gesamt-Chloralkalien gewogen. Darauf wird der Rückstand in Wasser gelöst, filtriert und das Filtrat mit Platinchlorid zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit Alkohol aufgenommen, durch ein gewogenes Filter filtriert und als Kaliumplatinchlorid gewogen. Die Differenz aus dem aus letzterem berechneten Chlorkalium und den Gesamtchloralkalien ergibt den Gehalt an Chlornatrium.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure dampft man die ursprüngliche Lösung mehrmals mit Salpetersäure ein, nimmt dann den Rückstand mit dieser Säure auf und fällt mit molybdänsaurem Ammon. Zur

schnellen Bestimmung der Phosphorsäure kann man auch nach M. Märcker in folgender Weise verfahren: 25 g Boden werden mit 20 ccm rauchender Salpetersäure und 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde gekocht, die Lösung nach dem Erkalten auf 500 ccm gefüllt und hiervon 100 ccm zur Fällung verwendet. Letztere werden mit Ammoniak übersättigt, wieder schwach angesäuert, nach dem Erkalten mit 50 ccm Märckerscher Citratlösung — 1100 g reine Citronensäure in 4000 g 24-prozentigen Ammoniaks gelöst und mit Wasser auf 10 l gefüllt — und 25 ccm Magnesiamixtur versetzt, $^1/_2$ Stunde mittels Rührapparates umgerührt und erst nach 24—48-stündigem Stehen abfiltriert.

c) Behandlung des Bodens mit heißer konzentrierter Salzsäure. 150 g Boden werden in einem geräumigen Glaskolben mit 300 ccm konzentrierter reiner Salzsäure von 1,15 spez. Gewicht übergossen, unter häufigem Umschütteln der ganzen Masse bis zum Kochen erhitzt, genau eine Stunde im Kochen erhalten und darauf nach Verdünnen mit Wasser und Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen filtriert. Das Filtrat wird wie unter b) untersucht.

d) Behandlung des Bodens mit konzentrierter Schwefelsäure. Der von c) verbleibende Rückstand wird nach dem Trocknen an der Luft gewogen und hiervon dann ein Teil zur Aufschließung mit Schwefelsäure verwendet. Zu dem Zwecke wird der Boden in einer Platinschale mit Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt und dann die Schwefelsäure in einem Sandbade oder auf einer Asbestplatte bei ganz kleiner Flamme verjagt; die Operation wird 2—3-mal wiederholt. Der Rückstand wird mit Salzsäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, darauf einige Zeit im Luftbade erwärmt, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und filtriert. In dem Filtrat werden Tonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und die Alkalien nach den oben unter b) angegebenen Methoden bestimmt. Im Rückstande befinden sich Kieselsäure, Sand und Silikate; durch Kochen mit kohlensaurem Natron wird die aufgeschlossene Kieselsäure entfernt, so daß noch Quarzsand und Silikate verbleiben, welche nach dem Trocknen und Einäschern des Filters gewogen und im Achatmörser fein zerrieben werden. Ein Teil dieses Rückstandes dient zur

e) Behandlung mit Flußsäure. Man verwendet hierbei zweckmäßig die flüssige Flußsäure und verfährt dabei wie folgt: Man bringt obigen Rückstand in eine Platinschale, feuchtet ihn mit Wasser an und übergießt mit starker Flußsäure; die Schale wird unter Bedecken und öfterem Umrühren des Inhalts mit einem Platinspatel 2—3 Tage stehen gelassen, bis die Masse breiartig zergangen ist. Darauf wird zur Austreibung der gebildeten Kieselfluorwasserstoffsäure unter Umrühren auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit konzen-

trierter Schwefelsäure befeuchtet und letztere durch Erhitzen der Schale verjagt. Der Rückstand wird mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und gekocht; wenn sich nicht alles löst, wird filtriert und der Rückstand von neuem mit Flußsäure behandelt. In den vereinigten Filtraten werden Tonerde, Kalk, Magnesia, Kali und Natron nach den obigen Methoden bestimmt.

Bestimmung einzelner Bestandteile des Bodens.

a) Hygroskopisches Wasser. 5—10 g lufttrockenen Bodens werden im Trockenkölbchen im Luftbade bei 100—105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

b) Chemisch gebundenes Wasser bezw. Glühverlust. Außer dem hygroskopischen, mechanisch absorbierten Wasser ist im Boden in den Hydroxyden, Gips, Ton etc. noch chemisch gebundenes Wasser vorhanden, welches durch Trocknen bei 100° nicht entfernt wird. Zur Bestimmung des letzteren werden 10 g Boden schwach geglüht, bis alle organische Substanz zerstört ist; darauf behandelt man den Glührückstand mit kohlensaurem Ammon, glüht wieder und wiederholt diese Operation so lange, bis sich das Gewicht nicht mehr ändert. Bringt man von dem so ermittelten Glühverlust die vorhandene Menge organischer Substanz (s. weiter unten) und die Menge des hygroskopischen Wassers in Abzug, so ergibt die Differenz die Menge des chemisch gebundenen Wassers. Dieses Resultat ist aber nur annähernd richtig, denn einmal wird bei größeren Mengen kohlensaurer Erden ein Teil der Kohlensäure durch das Glühen verflüchtigt, ferner geht vorhandenes Eisenoxydul in Oxyd über und schließlich bilden auch größere Mengen von Ammoniak- und salpetersauren Salzen Fehlerquellen.

Nach den Beschlüssen des Verbandes der deutschen Versuchsstationen wird zur Bestimmung des Glühverlustes der Boden bei 140° C. getrocknet, geglüht, mit kohlensaurem Ammoniak befeuchtet und wieder schwach geglüht. Wenn, wie angenommen wird, das chemisch gebundene Wasser bei 140° C. fortgeht, so gibt der Glühverlust hier die organische Substanz an. Bei Moorboden und stark humosem Boden ist dieses Verfahren nicht zulässig, da schon bei 120° C. energische Zersetzungen der Humusstoffe eintreten.

c) Humus. Der Humusgehalt des Bodens ist nach den Beschlüssen des Verbandes der deutschen Versuchsstationen nach der von G. Loges[1]) vorgeschlagenen Methode zu bestimmen. Die Ausführung ist folgende: 5—10 g des zu untersuchenden Bodens werden zur Austreibung der fertiggebildeten Kohlensäure im Hoffmeisterschen Glasschälchen mit

[1]) Landw. Versuchsst. 1883, 28, 229.

verdünnter Phosphorsäure — schweflige Säure ist nicht so empfehlenswert — auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Das Glasschälchen wird zusammen mit dem eingetrockneten Boden zerrieben, mit pulverigem Kupferoxyd gemischt und in eine an beiden Seiten offene, 60 cm lange Verbrennungsröhre gebracht; an die mit dem Boden vermischte feinpulvrige Kupferoxydschicht schließt sich, durch Asbestpfropfen getrennt, eine 20 cm lange Schicht von körnigem Kupferoxyd, hieran zur Reduktion des entstehenden Stickoxydes eine 10 — 12 cm lange Kupferdrahtspirale oder auch eine ebenso lange Schicht von ganz feinem Silberdraht, welcher neben Reduktion des Stickoxydes auch Chlor zurückhält. Man verbindet die Verbrennungsröhre in üblicher Weise mit einem Chlorcalciumrohr, dieses mit einem Kaliapparat und verfährt wie bei einer organischen Elementaranalyse. Die Gewichtszunahme des vorher gewogenen Kaliapparates ergibt die aus dem Humus gebildete Kohlensäure.

Hat man die fertig gebildete Kohlensäure des Bodens nicht vorher durch Phosphorsäure ausgetrieben, sondern den Boden direkt verwendet, so muß man die erstere für sich bestimmen und von der Gesamtmenge Kohlensäure abziehen.

Warington und Peake (Mitt. a. d. Laborat. zu Rothamsted: vgl. Hoffmanns Jahresber. **23**, S. 392 und Ber. **18**, 2096) schlagen folgendes Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs vor. 10 g Boden werden zunächst zur Entfernung der Kohlensäure der Karbonate mit einer konzentrierten Lösung von schwefliger Säure gelinde erwärmt, im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in ein Platinschiffchen gebracht, dieses in ein Verbrennungsrohr geschoben, dessen vorderer Teil mit Kupferoxyd gefüllt ist, und im Sauerstoffstrom verbrannt.

Die vielfach in Vorschlag gebrachten Methoden der Oxydation auf nassem Wege mittels Chromsäure oder Schwefelsäure und Permanganat liefern durchweg zu niedrige Resultate — nach Versuchen von G. Loges 64—96 Proz., nach Warington und Peake Chromsäure 72—83 Proz., Permanganat 89—95 Proz. des Gesamtkohlenstoffs — und sind daher für die Bodenanalyse zu verwerfen.

Aus dem ermittelten Kohlenstoffgehalt kann man die Menge der wasserfreien und stickstofffreien Humussubstanz durch Rechnung finden, wobei man nach E. Wolff in dieser Substanz 58 Proz. Kohlenstoff annimmt. Man findet demnach den Gehalt an Humussubstanz, indem man die erhaltene Menge Kohlenstoff mit 1,724 oder die gefundene Menge Kohlensäure mit 0,471 multipliziert.

Über die Beschaffenheit der Humussubstanz können wir uns in folgender Weise einigen Aufschluß verschaffen.

Zunächst bietet uns das Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff einen Anhalt; je enger bei mittlerem Humusgehalt (3—4 Proz.) dieses Verhältnis ist, desto günstiger ist es. Das Verhältnis von organisch gebundenem Stickstoff zu Kohlenstoff schwankt von 1 : 5 bis 1 : 40.

Durch die mikroskopische Untersuchung der einzelnen Schlämmprodukte und durch die Ermittelung des Glühverlustes der letzteren vergewissert man sich über den Grad der Zersetzung und Vermoderung des Humus.

Man beobachtet die Reaktion des Bodens, indem man ihn in mäßig feuchtem Zustande auf empfindliches Lackmuspapier legt. Reagiert der Boden bleibend sauer — eine vorübergehende, beim Trocknen des Papiers verschwindende Rötung rührt von der Kohlensäure her — so kann man die Menge der freien Säure annähernd bestimmen, indem man 50 g Boden mit Wasser kocht und diese Mischung mit verdünntem Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaktion titriert.

Man ermittelt nach Knop[1]) das Absorptionsvermögen des Bodens gegen Kalk, welches fast ausschließlich den Humusstoffen zuzuschreiben ist. Zu dem Zwecke läßt man 100 g Boden mit 200 ccm einer ammoniakalischen Calciumnitratlösung, welche in 200 ccm 1 g CaO und eine der Salpetersäure äquivalente Menge Ammoniak enthält, 24 Stunden unter Umschütteln in Berührung, filtriert und bestimmt in einem Teile des Filtrates den Kalk.

d) Kohlensäure. Die gebundene Kohlensäure kann entweder durch den Gewichtsverlust oder durch direkte Wägung nach den bekannten Methoden bestimmt werden.

Nach Immendorff (Zsch. angew. Ch. 1900, 1177) erhält man aber bei humosen Böden mit geringem Gehalt an kohlensauren alkalischen Erden ungenaue Resultate, weil die Humusstoffe beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure in Gegenwart von Sauerstoff (ja selbst in einer Wasserstoffatmosphäre) Kohlensäure in Mengen abspalten können, die für die Bestimmung der Kohlensäure nicht belanglos sind. Deshalb empfiehlt Immendorff, von einer Erhitzung ganz abzusehen und die Bestimmung der Kohlensäure bei Zimmertemperatur zu Ende zu führen; wird die Einwirkung der Salzsäure genügend lange (etwa 3 Stunden) fortgesetzt, so ist selbst eine Zerlegung etwa vorhandenen dolomitischen Materiales bei der feinen Verteilung im Erdboden zu erreichen.

Wenn es sich um die Ermittelung der in der Bodenluft gasförmig vorhandenen Kohlensäure, welche einen Maßstab für die Menge der organischen Stoffe im Boden und für die Größe der Zersetzungsprozesse abgibt, handelt, so treibt man in den Boden ein größeres zylindrisches

[1]) Landw. Versuchsst. 8, 40.

Loch, versenkt darin mehrere Gas- oder Bleirohre von verschiedener Länge bis zur gewünschten Tiefe und läßt das Loch sich von selbst wieder zuziehen oder füllt es mit der ausgehobenen Erde wieder an. Nach einigen Tagen verbindet man das Ende der ca. 15 cm über der Bodenoberfläche befindlichen Röhre (bezw. Röhren) mit einer Gasreinigungsflasche, worin sich konz. Schwefelsäure befindet, und letztere weiter mit einem Pettenkoferschen Absorptionsrohr, in welches man ein abgemessenes Volumen Barytwasser von bekanntem Gehalt gebracht hat, saugt die Bodenluft hindurch und bestimmt den nicht mit Kohlensäure gesättigten Teil durch Zurücktitrieren mit Oxalsäure unter Anwendung von Rosolsäure als Indikator. Will man die Kohlensäure gewichtsanalytisch bestimmen, so saugt man die Bodenluft durch einen vorher gewogenen Kaliapparat, welcher zum Abhalten von Wasser an beiden Seiten durch Chlorcalciumrohre abgetrennt ist.

Vor Beginn des Versuches ist stets ca. 1 Liter Luft mittels Aspiratoren abzusaugen und dann erst die Absorptionsflüssigkeit einzuschalten.

e) Gesamtstickstoff. Der Gesamtstickstoff wird nach der Methode von Kjeldahl bestimmt; ist Salpetersäure vorhanden, so verfährt man nach der Methode von Jodlbaur (S. 858). In jedem Falle verwendet man von Humus- und Moorboden 1—2 g, von humosem Sandboden 2—5 g und von gewöhnlichem Ackerboden 5—10 g Substanz in lufttrockenem, fein gepulvertem Zustande. Um ein Stoßen bei der Destillation zu vermeiden, verdünnt man nach der Verbrennung mit wenig Wasser, gießt die Lösung von dem zurückbleibenden Sande ab, gibt wiederum Wasser in den Kolben, schüttelt den Sand damit gehörig und gießt die Lösung wieder ab; diese Operation wiederholt man noch etwa drei Mal und destilliert darauf aus den vereinigten Lösungen den Stickstoff in gewohnter Weise ab.

f) Ammoniakstickstoff. Ammoniak findet sich in der Regel nur in sehr geringer Menge im Boden. Zur Bestimmung desselben verfährt man nach E. Wolff folgendermaßen: 100 g Feinerde werden mit 500 ccm Wasser, in welchem 5 g ausgeglühte, gebrannte Magnesia aufgeschlämmt sind, übergossen, gut umgeschüttelt und 200 ccm bei gleichmäßiger Kochhitze (zweckmäßig im Sandbade, da die Mischung über freiem Feuer sich schlecht kocht) abdestilliert; das übergehende Ammoniak wird in titrierter Schwefelsäure aufgefangen.

Man kann auch in folgender Weise verfahren: 100 g Feinerde werden in einen gewogenen, 1 — 2 Liter fassenden Kolben gebracht; dazu setzt man zunächst 50 ccm verdünnte Salzsäure (1 : 4) und nach dem Entweichen der Kohlensäure noch soviel dieser Salzsäure, bis die Salzsäure auch nach öfterem Umschütteln unverkennbar vorwaltet. Dar-

auf setzt man ammoniakfreies Wasser zu, bis die Flüssigkeitsmenge etwa 400 ccm beträgt, mischt gehörig, wägt den Kolben, läßt den Boden absetzen und hebert die überstehende klare Flüssigkeit vorsichtig ab; durch Zurückwägen des Kolbens erfährt man die Menge der dekantierten Flüssigkeit. Um zu erfahren, welchen Teil der im ganzen vorhandenen Flüssigkeit man herausgenommen hat, filtriert man den ungelösten Rückstand ab, wäscht ihn aus, trocknet ihn bei 125° und zieht sein Gewicht von dem des anfänglichen Gesamtinhalts der Kochflasche ab. In der dekantierten salzsauren Bodenlösung bestimmt man das Ammoniak durch Destillation mit gebrannter Magnesia.

g) Salpetersäurestickstoff. Man übergießt 1000 g des lufttrockenen Feinbodens mit soviel Wasser, daß die Menge des Wassers einschließlich der im Boden vorhandenen Feuchtigkeit zusammen 2000 ccm beträgt. Unter häufigem Umschütteln läßt man 48 Stunden stehen, gießt die klare Flüssigkeit durch ein Filter und konzentriert 1000 ccm des Filtrats unter Zusatz von etwas Natriumkarbonat durch Eindampfen im Wasserbade auf ein kleines Volumen. Bei Gegenwart ziemlich beträchtlicher Mengen von löslicher Humussubstanz wird diese durch Aufkochen der Flüssigkeit mit Kalkmilch und nach dem Filtrieren der überschüssige Kalk durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt; darauf wird filtriert und in dem Filtrat die Salpetersäure nach der Methode von K. Ulsch, Schlösing, Böttcher etc. bestimmt (vgl. S. 309 ff. u. 860).

h) Der Stickstoff in Form von organischen Verbindungen wird durch Differenzrechnung gefunden, indem man von dem Gesamtstickstoff diejenige Menge Stickstoff in Abzug bringt, welche in Form von Ammoniak und Salpetersäure vorhanden ist.

i) Chlor. Man übergießt 300 g lufttrockener Feinerde mit so viel destilliertem Wasser, daß einschließlich der im Boden enthaltenen Feuchtigkeit die Gesamtmenge 900 ccm beträgt, läßt unter Umschütteln 48 Stunden stehen, filtriert 450 ccm (entsprechend 150 g Feinboden) ab, dampft das Filtrat unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron bis auf etwa 200 ccm ein, filtriert nochmals und bestimmt in dem Filtrat das Chlor entweder maß- oder gewichtsanalytisch.

k) Schwefel. Nicht selten enthält der Boden Schwefel in Form von Schwefelmetallen oder organischen Verbindungen. In diesem Falle wird man in dem geglühten Boden mehr Schwefelsäure finden, wie in dem ungeglühten Boden. Da gerade manche Schwefelverbindungen (z. B. Schwefelcalcium) von Nachteil für die Pflanzen sind, auch andere an sich nicht schädliche Schwefelverbindungen (z. B. Schwefeleisen) durch Oxydation in lösliche schädliche Verbindungen (schwefelsaures Eisenoxydul) übergehen, da endlich auch die Gegenwart solcher Verbindungen auf ungünstige physikalische Beschaffenheit des Bodens hin-

deutet, so kann die Bestimmung desjenigen Schwefels, welcher nicht als Schwefelsäure im Boden vorhanden ist, oft von Wichtigkeit sein. Bei der Bestimmung des Schwefels übergießt man 25 g der lufttrockenen Feinerde in einer Platinschale mit einer konzentrierten Lösung von salpetersaurem Kali und Kalilauge und erhitzt bis zum Glühen. Nach dem Erkalten kocht man die Masse mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure aus, verdampft zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne, nimmt mit verdünnter Salzsäure auf und fällt mit Chlorbaryum. Von der so gefundenen Menge Schwefelsäure bringt man diejenige Menge in Abzug, welche in dem mit heißer Salzsäure bereiteten Auszuge gefunden wurde. Die Differenz entspricht den anorganischen oder organischen Schwefelverbindungen.

M. Fleischer[1]) verfährt wie folgt: 20 g der mit Wasser extrahierten und getrockneten Feinerde werden in einem aus böhmischem Glase bestehenden Rohre im Luftstrome geglüht, wobei etwa vorhandene Schwefelverbindungen zersetzt und der Schwefel in Schwefelsäure und schweflige Säure übergeführt wird. Die Substanz wird in dem Verbrennungsrohr zwischen Glaswollepfropfen lose eingeschlossen; das eine Ende des Rohres ist mit einer Wasser enthaltenden Gaswaschflasche verbunden, um den durchzusaugenden Luftstrom kontrollieren zu können, das andere Ende ist umgebogen und etwas ausgezogen und endet in einer Peligotschen U-Röhre, welche schwefelsäurefreie Kalilauge enthält. Das andere Ende der Peligotschen Röhre trägt ein Rohr, welches mit Kalilauge befeuchtete Glasperlen enthält und vermittelst eines rechtwinklig gebogenen Glasrohres, das an dem horizontalen Arme zu einer Kugel ausgeblasen ist, zum Aspirator führt; in die letztere Kugel bringt man neutralisierte Lackmuslösung, welche während des Versuches ihre Farbe nicht ändern darf. Während des Erhitzens der Substanz in dem so beschickten Rohre wird beständig Luft durchgeleitet; das Erhitzen geschieht von hinten nach vorn fortschreitend bis zur Rotglut. Auch die im vorderen Teile des Verbrennungsrohres sich verdichtenden Destillationsprodukte werden durch vorsichtiges Erhitzen in die Vorlage hinübergetrieben. Nach dem Erhitzen wird die Kalilauge mit Salpetersäure übersättigt, zur Oxydation der schwefligen Säure zur Schwefelsäure mit Brom versetzt und darauf das Brom durch Kochen ent-

[1]) M. Fleischer berechnet die in pflanzenschädlicher Form vorhandene Schwefelsäure wie folgt: 1. Als freie Schwefelsäure (der Schwefelsäurerest, welcher nach Verrechnung auf die Basen des Wasserauszuges übrig bleibt); 2. Schwefelsäure in Eisenvitriol enthalten (berechnet aus dem Eisenoxydulgehalt des Wasserauszuges); 3. Schwefelsäure, welche aus Schwefeleisen entstehen kann (durch Glühen des mit Wasser extrahierten Bodens erhalten).

fernt. Darauf fällt man die Schwefelsäure mit Chlorbaryum in der üblichen Weise.

Für Moorboden empfiehlt es sich, die Substanz im Sauerstoffstrom zu glühen.

F. Wahnschaffe schmilzt 5—10 g des mit Wasser extrahierten Bodens mit 20 ccm Wasser und 5 ccm Brom in einem Rohr aus böhmischem Glase ein, erhitzt im Wasserbade allmählich auf 75° unter häufigem Umschütteln bis auf 70° C., gibt den Inhalt in ein Becherglas, verdünnt mit Wasser und kocht so lange, bis kein Brom mehr wahrnehmbar ist, filtriert dann und fällt im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Bei Anwesenheit großer Mengen Gips ist diese Methode nicht anwendbar, da dann nicht alle Sulfate durch Wasser extrahiert werden.

l) Eisenoxydul. Die Schädlichkeit der Eisenoxydulsalze, besonders wenn sie in löslichem Zustande vorhanden sind, ist bekannt; oft kann die Gegenwart derselben der alleinige Grund der Unfruchtbarkeit eines Bodens sein. Leider macht die Gegenwart von organischen Substanzen die genaue Ermittelung der Menge des Eisenoxyduls oft zur Unmöglichkeit. Es genügt in vielen Fällen aber auch schon der qualitative Nachweis desselben, besonders wenn man Rücksicht auf die Löslichkeit nimmt, indem man den Boden in einer Kohlensäureatmosphäre mit verschiedenen Lösungsmitteln (Wasser, verdünnter Essigsäure, kalter und heißer Salzsäure, Schwefelsäure, neutralen weinsauren Salzen u. s. w.) behandelt und diese Lösungen qualitativ mittels Ferridcyankaliums auf Eisenoxydul prüft.

Zur quantitativen Bestimmung werden 10 g des lufttrockenen Bodens in einen 250 oder 500 ccm fassenden Kolben gebracht, mit etwa 100 ccm verdünnter (1 : 3) Schwefelsäure übergossen, nachdem man die überstehende Luft durch Einleiten von Kohlensäure vertrieben bezw. durch letztere ersetzt hat; der Kolben wird alsdann durch ein Bunsensches Ventil verschlossen. Man digeriert jetzt unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade ungefähr 2 Stunden, läßt erkalten, füllt mit ausgekochtem destillierten Wasser, dem man noch etwas verdünnte Schwefelsäure zusetzt, damit die Flüssigkeit sehr stark sauer ist, bis zur Marke auf und mischt den Inhalt. Man läßt den Kolben verstopft stehen, bis sich der ungelöste Boden vollständig gesetzt hat, hebt einen aliquoten Teil der klaren Flüssigkeit ab und titriert diese mit $^1/_{10}$ N.-Chamäleonlösung, indem man dabei die erste, einige Sekunden anhaltende Rötung der Lösung als Endreaktion annimmt. Bei humusreichem Boden kann diese Methode leicht zu hohe Resultate geben, weil die gelöste organische Substanz schon in der Kälte auf Chamäleon wirkt.

m) Kupfer und Blei. Diese Metalle finden sich zuweilen im natürlichen Boden, sie können aber auch durch Fabrikabgänge oder

durch die Düngung mit Straßenkehricht bezw. Hausabfällen in den Boden gelangen. Zu ihrer Bestimmung wird in die erwärmte salzsaure Bodenlösung Schwefelwasserstoff geleitet; ist gleichzeitig auf Zink Rücksicht zu nehmen, so muß man stärker mit Salzsäure ansäuern, da nach verschiedenen Beobachtungen sonst das Zink teilweise mitgefällt wird. Nach den Versuchen von R. Grundmann setzt man auf etwa 250 ccm Lösung 30 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1,1 zu und leitet bei etwa 70° C. Schwefelwasserstoff bis zum starken Vorwalten ein, filtriert, ehe der Schwefelwasserstoffüberschuß entwichen oder zersetzt ist, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, trocknet den Niederschlag, glüht ihn, löst ihn wieder in Königswasser, verdampft zur Trockne, setzt Wasser und Salzsäure zu und fällt nochmals mit Schwefelwasserstoff. Der auf diese Weise zinkfreie Niederschlag wird wieder abfiltriert, ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst, mit destilliertem Wasser verdünnt und filtriert. Das Filtrat versetzt man mit reiner Schwefelsäure in nicht geringem Überschuß, verdampft, bis die Schwefelsäure anfängt, sich zu verflüchtigen, läßt erkalten, fügt Wasser und $^1/_3$ des Volumens Alkohol hinzu und filtriert sofort das ungelöst bleibende schwefelsaure Blei ab. Sollte der Rückstand nicht mehr genug freie Schwefelsäure enthalten, so fügt man zu demselben verdünnte Schwefelsäure, bevor man Wasser zusetzt. Den Niederschlag wäscht man mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, verdrängt dieses zuletzt durch Alkohol, trocknet, glüht im Porzellantiegel und wägt als Bleisulfat.

Im Filtrat vom Bleisulfat wird das Kupfer bestimmt, indem man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und mit Kalilauge versetzt. Das gefällte Kupferoxydhydrat wird abfiltriert, heiß ausgewaschen, getrocknet, im Porzellantiegel geglüht und als Kupferoxyd gewogen.

n) Zink. In den beiden vereinigten Filtraten vom Schwefelwasserstoffniederschlage wird zuerst durch Kochen der überschüssige Schwefelwasserstoff verjagt und das Zink in folgender Weise bestimmt. Zunächst scheidet man das Eisen durch essigsaures Natron ab, filtriert und fällt das Zink in dem Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die warme Lösung. Nach 12-stündigem Stehen an einem warmen Orte wird filtriert und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen. Um noch etwaige Spuren von Eisen, die in dem Schwefelzinkniederschlage enthalten sein können, abzuscheiden, wird das Schwefelzink in heißer verdünnter Salzsäure gelöst und nach dem Kochen mit etwas chlorsaurem Kali mit Ammoniak übersättigt; das Eisen fällt aus, während das Zink in der ammoniakalischen Lösung gelöst bleibt. Man filtriert das Eisenoxydhydrat ab, macht das Filtrat essigsauer und leitet in die warme essigsaure Lösung wieder Schwefelwasserstoff, läßt 12 Stunden stehen, filtriert, wäscht wie oben aus, löst wieder in Salzsäure, oxydiert

wie vorhin und fällt aus der salzsauren Lösung in der Siedhitze, nachdem man annähernd mit Natronlauge neutralisiert hat, das Zink mit Natriumkarbonat als Zinkkarbonat, kocht so lange, bis alle freie Kohlensäure entwichen ist (da diese Zinkkarbonat in Lösung hält), filtriert sodann, wäscht mit heißem Wasser aus, trocknet, glüht im Platintiegel und wägt das Zink als Zinkoxyd.

B. Moorboden.

1. Probenahme.

Bei der Entnahme von Proben ist auch bei Moorboden vor allem darauf zu achten, daß die entnommenen Proben wirkliche Durchschnittsproben darstellen. Zu dem Zwecke verfährt man nach den von der Moorversuchsstation in Bremen aufgestellten Grundsätzen in folgender Weise:

Man stellt zunächst durch Beobachtung des augenblicklichen Pflanzenwuchses und der äußeren Bodenbeschaffenheit fest, ob die in Betracht kommenden Ländereien

a) einen einheitlichen Charakter tragen oder b) bedeutende Verschiedenheiten aufweisen.

Im Falle a) verteilt man die Probenahme gleichmäßig über die ganze Fläche in der Weise, daß man an möglichst vielen Stellen

1. Proben von ca. 1—2 kg von der Oberfläche bis zu 20 cm Tiefe,

2. Proben von ca. 1—2 kg von 20 cm Tiefe bis zur Sohlentiefe der vorhandenen oder noch zu ziehenden Entwässerungsgräben aushebt.

3. Für den Fall, daß die Gräben schon in den mineralischen Untergrund einschneiden, hält man den mineralischen Teil (Probe 3) von dem moorigen Teil der Probe 2 gesondert.

Im Falle b) behandelt man jede einzelne der untereinander verschiedenen Flächen für sich und entnimmt somit weitere Proben: 1a, 2a etc., 1b etc.

Sämtliche Proben unter 1. werden auf das sorgfältigste durcheinander gemischt, daraus ein Durchschnittsmuster von 2—3 kg entnommen und in einem vorher mit unauslöschlicher Farbe numerierten Beutel verpackt. In derselben Weise wird mit den anderen Proben verfahren. Es ist wünschenswert, daß den Proben ein unverletztes charakteristisches Stück der ursprünglichen Bodennarbe (Gras-, Heide-, Moornarbe) beigelegt wird.

Finden sich in der Nähe des Moores oder in erreichbarer Tiefe des Untergrundes mineralische Bodenarten: Sand, Lehm, Mergel, Wiesenkalk u. dgl., welche möglicherweise für die Melioration des Moorbodens Bedeutung gewinnen können, so sind auch hiervon Durchschnittsproben

von 1—1½ kg zu entnehmen und mit einer genauen Beschreibung der Lagerungsverhältnisse, des räumlichen Umfanges etc. zu versehen.

Bei der Probenahme ist besonders auch der Grad der Zersetzung der moorbildenden Pflanzenreste festzustellen, insbesondere ob die Struktur der Pflanzen noch zu erkennen ist, ob der Boden erdig und mehr oder weniger krümelig erscheint. Je weiter die Zersetzung vorgeschritten ist, desto besser ist der Boden für die Kultivierung geeignet.

2. Die Untersuchung des Moorbodens.

Im allgemeinen gelten für die Untersuchung des Moorbodens dieselben Regeln wie für diejenige der Mineralboden; es kann deshalb im großen und ganzen auf die früher unter „A. Mineralboden" mitgeteilten Methoden verwiesen werden. Nur folgende Ergänzungen seien hier angegeben:

a) Bestimmung des Volumgewichtes. Diese ist bei Moorboden besonders wichtig, denn infolge des schwankenden Mineralstoffgehaltes, des verschiedenen Zersetzungsgrades und der Verschiedenheiten in der Dichtigkeit der Lagerung können nicht die gewichtsprozentischen Zahlen der vorhandenen Nährstoffe, sondern nur die in einer bestimmten Schicht den Pflanzen zugänglichen Nährstoffe uns den wirklichen Nährstoffgehalt des betreffenden Bodens erkennen lassen. Deshalb ist es das Beste, man gibt an, wieviel von den betreffenden Pflanzennährstoffen in einem bestimmten Bodenvolumen, z. B. auf einer Fläche von 1 ha, in der Oberflächenschicht von 0,20 cm oder in einer gleichmächtigen Schicht der tieferen Lagen vorhanden ist.

Zur Bestimmung des Volumgewichtes wird die gut gemischte Moorprobe mit den Händen möglichst dicht zusammengepreßt, die Masse sodann geebnet und aus derselben mit Hilfe einer vorher tarierten Blechform ein Würfel von 10 oder 15 cm Höhe, entsprechend 1000 bezw. 3375 ccm Inhalt, ausgestochen, gewogen, die Moorsubstanz im Trockenschrank bei 90° getrocknet und nach dem Erkalten wieder gewogen. Die Masse wird dann zerkleinert und zur chemischen Untersuchung verwendet.

b) Bestimmung der Trockensubstanz. Eine absolut genaue Bestimmung derselben im Moorboden erscheint kaum möglich, da selbst ohne Anwendung von Wärme die organischen Substanzen unter Abgabe von Wasser zerfallen, bevor noch das hygroskopische Wasser entfernt ist. Man erhält hinreichend genaue Resultate, wenn man 2—3 g Substanz im Vakuum über Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid stehen läßt. Die getrocknete Substanz ist sehr hygroskopisch und muß daher schnell gewogen werden.

c) Bestimmung der Mineralstoffe. Zur Bestimmung der mineralischen Bestandteile des Moores ist dasselbe stets zu veraschen. Die

Veraschung geschieht am besten in einer flachen, geräumigen Platinschale; dabei soll die Hitze dunkle Rotglut nicht übersteigen. Gegen das Ende der Veraschung muß häufig mit einem Platindraht umgerührt werden, weil die Kohleschicht auf der Oberfläche der Asche sonst schwer verbrennt. Da die Moorasche sehr hygroskopisch ist, so muß sie sehr bald gewogen werden. Wenn es sich um die Bestimmung von Bestandteilen handelt, welche bei der Veraschung sich leicht verflüchtigen (Chlor, Schwefel und der in organischen Verbindungen — Nukleinen — vorhandene Phosphor), so durchfeuchtet man die Substanz mit Natriumkarbonatlösung, trocknet vollständig im Wasserbade ein und verkohlt auf kleiner Flamme oder bei Schwefelbestimmungen auf einer Spiritusflamme. Die verkohlte Masse wird in der Platinschale mit einem Pistill zerdrückt, mit Wasser durchfeuchtet, auf dem Wasserbade eingetrocknet und dann weiter verbrannt.

Die Bestimmung der einzelnen Bestandteile erfolgt nach den bekannten Methoden (S. 897 ff.); es ist hierbei in erster Linie auf Stickstoff, Schwefel, Gesamtphosphor, Kalk, pflanzenschädliche Stoffe, sowie auf die Absorption wichtiger Pflanzennährstoffe und auf die freien Humussäuren Rücksicht zu nehmen. Bei der Absorption der Pflanzennährstoffe ist darauf zu achten, daß man nicht mit zu geringen Mengen der Nährlösungen arbeitet, da man sonst wegen der großen wasserhaltenden Kraft des Moorbodens nach Beendigung der Absorption eine für die Untersuchung ungenügende Menge von Flüssigkeit erhält.

d) Bestimmung der freien Humussäure. Hierfür gibt Br. Tacke (Chem.-Ztg. 1897, 74) folgendes Verfahren an: In einem als Zersetzungsgefäß dienenden Glaskölbchen wird der auf das feinste zerkleinerte frische Moorboden mit ausgekochtem Wasser aufgeschlämmt und darauf durch Durchleiten von Wasserstoff aller Sauerstoff und alle Kohlensäure aus dem Apparate entfernt. Das Zersetzungsgefäß ist mit einer Pettenkoferschen Absorptionsröhre verbunden, die mit 100 ccm $^1/_5$ N.- oder $^1/_{10}$ N.-Natronlauge gefüllt wird. Nunmehr bringt man in das Zersetzungsgefäß einen Überschuß von aufgeschlämmtem kohlensauren Kalk, leitet unter zeitweiligem Umschütteln des Inhalts des Gefäßes 3 Stunden lang Wasserstoff durch den Apparat, entleert dann den Inhalt des Absorptionsrohres unter möglichster Verhütung des Zudringens von Kohlensäure aus der Luft und bestimmt die Veränderung der Acidität nach der Methode von Cl. Winkler (Zusatz von reinstem Chlorbaryum und Titrieren mit $^1/_5$ N.- oder $^1/_{10}$ N.-Salzsäure unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator, indem man die Lösung samt Niederschlag direkt titriert[1]).

[1]) F. W. Küster, Zsch. anorg. Chemie 1896, 13, 127 und G. Lunge, Zsch. angew. Chemie 1897, 41; vgl. oben S. 86.

8. Untersuchung der Materialien zur Bedeckung des Moorbodens.

Zur Bedeckung für den Moorboden verwendet man den Mineralboden aus dem Untergrund oder aus der Umgebung des Moores. Dabei handelt es sich meistens um Sand- oder Kiesböden mit oder ohne kohlensauren Kalk, um kalkfreie und kalkhaltige Tonböden oder um Wiesenmergel. Bei der Untersuchung, ob diese Materialien für die Bedeckung geeignet sind, begnügt man sich in der Regel mit einer qualitativen Prüfung auf pflanzenschädliche Stoffe. Als solche kommen Schwefelkies und seine Oxydationsprodukte, schwefelsaures Eisenoxydul und freie Schwefelsäure in Frage.

Zum Nachweis von Eisenoxydul wird die Substanz mit Wasser übergossen und nach Zusatz von rotem Blutlaugensalz unter Umrühren 24 Stunden stehen gelassen; Blaufärbung zeigt die Gegenwart von Eisenoxydul an. Bei Anwesenheit von kohlensauren Salzen wird, wenn aus Schwefeleisen durch Oxydation schwefelsaures Eisenoxydul entsteht, bald eine Umsetzung eintreten und, wenn die Karbonate ausreichen, alles Eisensulfat in Karbonat zu verwandeln, kein wasserlösliches Eisenoxydul nachzuweisen sein.

Schwefeleisen gibt bei heftigem Glühen unter Luftzutritt allen Schwefel in Form von schwefliger Säure bezw. Schwefelsäure ab, man wird deshalb aus dem Geruch nach schwefliger Säure auf das Vorhandensein von Schwefeleisen schließen können. Sind kohlensaure oder humussaure Salze vorhanden, so wird ein Teil der Säure von den Basen zurückgehalten werden; unter Umständen wird selbst bei einem großen Überschuß an Calciumkarbonat beim Glühen schweflige Säure frei, vielleicht weil die Mischung keine so innige ist, daß alle schweflige Säure von dem Kalk gebunden wird. Wässerige Auszüge geben dann keine Reaktion auf Eisenoxydul. Derartige kalkreiche Materialien können unbedenklich zur Bedeckung des Moorbodens verwendet werden. Es empfiehlt sich daher, außer auf wasserlösliches Eisenoxydul und Schwefeleisen auch auf Kohlensäure zu prüfen.

Die Luft[1]).

Von

Prof. Dr. **K. B. Lehmann,** Vorstand des Hygienischen Instituts Würzburg.

1. Vorbemerkung.

Die Luft im Freien zeigt einen sehr konstanten Gehalt an Sauerstoff und Stickstoff (nebst Argon, Helium und den anderen „Edelgasen"), und Kohlensäure. Außerdem enthält die nicht verunreinigte freie Luft wechselnde Mengen von Wasser, sehr geringe Mengen von Ozon, von Wasserstoffsuperoxyd, von Ammoniak und Salpetersäure. In der Nähe von Fabriken finden sich nicht selten die verschiedensten Gase; namentlich Salzsäure, Fluorwasserstoffsäure, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff erheischen gelegentlich eine Bestimmung. Am stärksten schwankt der Gehalt an Wasserdampf.

In den Wohnräumen der Menschen wird meist, da auch hier der Gehalt an Sauerstoff und Stickstoff nur sehr selten eine erhebliche Veränderung zeigt, nur auf Kohlensäure untersucht, deren Menge durch den Atmungsprozeß und das Brennen von Flammen oft erheblich erhöht ist. Seltener sind andere Gase der Luft beigemischt, am ehesten Kohlenoxyd.

In Fabriken können namentlich aus hygienischem Interesse die verschiedensten Gase und Dämpfe zu bestimmen sein. Leider sind bisher noch nicht für alle in Frage kommenden Substanzen geeignete Methoden bekannt, um kleine Mengen quantitativ zu ermitteln. Neben Gasen ist bei Luftuntersuchungen häufig auch feinverteilte feste Substanz, also Staub, zu berücksichtigen.

Um Wiederholungen zu vermeiden, beschränken sich die Angaben dieses Abschnitts auf die Bestimmung der Bestandteile der reinen Luft.

---

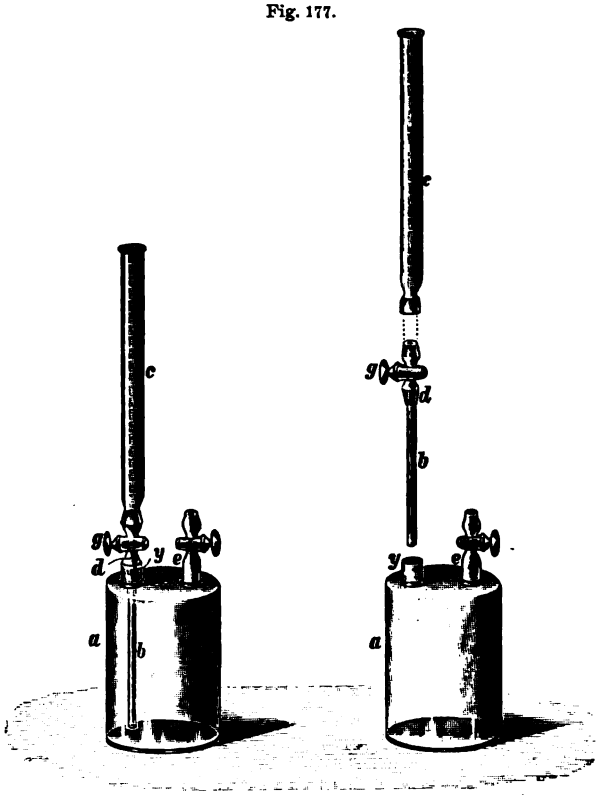
[1]) Vielfach verwendet habe ich neben den angeführten Quellen: K. B. Lehmann, Die Methoden der praktischen Hygiene. Wiesbaden. 2. Auflage. 1901. — Bernhard Neumann, Gasanalyse und Gasvolumetrie. Leipzig 1901. Auch ist der von Prof. Dr. Erismann für die vorige Auflage bearbeitete Abschnitt „Luft" mit seiner gütigen Erlaubnis für einige Seiten wörtlich benutzt worden.

und den Nachweis und die Bestimmung ihrer wichtigsten Verunreinigungen. Stets ist angenommen, daß die Verunreinigungen nur in sehr geringer Menge anwesend seien.

2. Sauerstoff.

Für die selten ausgeführten Sauerstoffbestimmungen in der Luft verwendet man in der Regel die im Abschnitt „Technische Gasanalyse" dieses Werkes ausführlich geschilderten Absorptionsapparate von Orsat,

Fig. 177.



Winkler, Hempel und anderen, die mit alkalischer Pyrogallussäure oder Phosphorstückchen den Sauerstoff aus einem gemessenen Gasvolum wegnehmen, nachdem mit Natronlauge die Kohlensäure entfernt ist.

Auch mit der Bunteschen Bürette lassen sich rasch und bequem Sauerstoffbestimmungen ausführen (vergl. Bd. II, Gasfabrikation).

Eine schöne Titriermethode für den Luftsauerstoff hat Chlopin (Arch. f. Hyg. 37, 1900, 323) der L. W. Winklerschen Sauerstoff-

bestimmung im Wasser nachgebildet. Indem ich für die Prinzipien auf Winklers Darstellung im Abschnitt Wasser (S. 817 ff.) verweise, gebe ich hier nur die Ausführung an.

Man stellt den in Fig. 177 abgebildeten kalibrierten Glasapparat (zu beziehen von P. Altmann, Berlin, Luisenstraße) in ein Gefäß mit Wasser, gibt 15 ccm einer Manganchlorürlösung hinzu (40 g $MnCl_2$ + 4 H_2O + 60 Wasser), stellt den Apparat in ein Gefäß mit Wasser (das der Luft ähnlich temperiert ist), öffnet die Hähne und bläst mit einem Blasebalg durch den Apparat einen Luftstrom. Die Temperatur des Wassers gibt die Temperatur der Luft an. Für sehr genaue Versuche hat man besondere Apparate, in die noch ein Thermometer eingeschliffen ist. Nun setzt man die Bürette *c* auf das obere Ende der Röhre *d*, und füllt die Bürette mit einem Gemenge von Jodkalium und Natronlauge (30 g KJ + 32 g NaOH in 100 ccm Wasser) und läßt, indem man den Hahn *g* öffnet, 15 ccm des Gemenges in die Flasche fließen, ohne dieselbe aus dem Wasser herauszunehmen. Jetzt schüttelt man den Inhalt des Apparats bis zum Moment der völligen Absorption, der daran erkannt wird, daß die anfänglich schwarzbraune Färbung des Inhalts des Apparats in eine gelbbraune übergeht. Zum Schluß wird durch die Röhre *d* konzentrierte Salzsäure in die Flasche gegossen und der Niederschlag gelöst, wobei Jod frei wird, welches mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfat (24,8 g in 1 Liter) titriert wird. Da die Wasserdampftension des Raumes für jede Temperatur gleich der Spannung der bei derselben Temperatur den Raum sättigenden Wasserdämpfe mal 0,857 ist, so findet man das Volum des Sauerstoffs nach folgender Formel:

$$v^0 = \frac{(v^t - 30)\,(B - h \,.\, 0{,}857)}{(1 + \alpha\, t) \,.\, 760}$$

Hierbei bedeuten:

v^0 — das zu bestimmende Volumen des zur Untersuchung benutzten Gasgemenges in getrocknetem Zustande bei 0° C. und 760 mm Barometerdruck;

v^t — das Volumen des untersuchten Gasgemenges bei der Temperatur t und dem Barometerdruck B;

30 — das Volumen der in den Apparat gegossenen Reagentien;

h — die Spannung der Wasserdämpfe bei der Temperatur t;

0,857 — ist der Koeffizient zur Umrechnung der Spannung der Wasserdämpfe in die Spannung der Dämpfe der Manganchlorürlösung;

α — ist der Ausdehnungskoeffizient der Gase;

760 — der normale Barometerstand.

Der Prozentgehalt des in den untersuchten Gasgemengen enthaltenen Sauerstoffs wird aus folgender Formel berechnet:

$$x = \frac{0{,}5592 \cdot n \cdot 100}{v^0}$$

In dieser Formel bedeuten:

0,5592 — die Menge des Sauerstoffs, bei 0° und 760 mm Barometerdruck, in Kubikzentimetern ausgedrückt, die 1 ccm der $^1/_{10}$ Normal-Lösung von Natriumthiosulfat entspricht;

n — die Zahl der Kubikzentimeter der Natriumthiosulfatlösung, die zum Titrieren des bei der Bestimmung ausgeschiedenen Jods verbraucht wurden;

v^0 — bedeutet dasselbe wie in der vorigen Formel.

Die Resultate von Chlopin stimmen vortrefflich mit Kontrollbestimmungen nach Bunsens Methode überein. Er findet im Mittel mit dem Apparat ohne Thermometer 20,99, mit dem Apparat mit Thermometer 20,91, nach Bunsen 20,88 Proz. Auch die einzelnen Analysen weichen nicht mehr als wie um etwa 0,2 Proz. von dem Bunsenschen Wert ab: Differenzen, die für die meisten praktischen Zwecke vollständig gleichgültig sind.

3. Kohlensäure.

Die Luft im Freien enthält überall 0,3—0,4 ‰ Kohlensäure. Größere Mengen finden sich dagegen namentlich in tiefen Brunnenschachten, Abortgruben, Gärkellern. In unseren Wohnungen wird durch die Lebensprozesse der Menschen und durch die Verbrennungsprodukte der Leuchtflammen ein Kohlensäuregehalt bis zu einigen Volumpromille, nur selten — durch Heizapparate, denen Kamine fehlen (Karbonatronöfen, abzugslose Gasöfen, insbesondere Gasbadeöfen), — bis zu einigen Prozent erzeugt.

Qualitative Kohlensäurebestimmungen sind bei der allgemeinen Verbreitung dieses Gases zwecklos. Zur genauen quantitativen Bestimmung bedient man sich in der Praxis fast ausschließlich der Absorption der Kohlensäure durch Barytwasser und der Ermittelung der Alkalinitätsabnahme des Barytwassers durch Titrieren mit Oxalsäurelösung.

Pettenkofer hat zwei noch heute unübertroffene Verwendungsweisen des Barytwassers zur quantitativen Bestimmung angegeben. Zur Ausführung der Bestimmungen bedarf man: 1. Barytwasser, 2. Oxalsäure, 3. als Indikator eine Lösung von Rosolsäure oder Phenolphtalein. Zur Herstellung der Oxalsäure löst man reinste, nicht verwitterte Krystalle entweder in der Menge von 2,8636 g in 1 Liter Wasser, dann ist 1 ccm = 1 mg Kohlensäure, oder man löst 1,404 g, dann ist 1 ccm = $^1/_4$ ccm Kohlensäure bei 0° und 760 mm Druck. Steht nur verwitterte Oxalsäure zur Verfügung, so muß man sie in wenig heißem Wasser lösen, die Lösung filtrieren und in der Kälte auskrystallisieren lassen. Die Krystalle sammelt man auf Fließpapier, preßt sie mehrfach mit

Fließpapier ab und läßt sie im warmen Zimmer einige Stunden in dünner Schicht, mit Papier lose bedeckt, ganz trocken werden, d. h. so trocken, daß sie nicht mehr am glatten Papier haften.

Wir wollen in folgendem die zweitgenannte, für praktische Luftuntersuchungen üblichste Oxalsäurelösung zu Grunde legen. Rechnet man auf großen Kohlensäuregehalt, so nimmt man die Lösung von Barytwasser und Oxalsäure entsprechend 2—4 mal stärker.

Zur Herstellung des Barytwassers löst man pro Liter ca. $4^1/_2$ g reines krystallisiertes Baryumhydroxyd ($Ba\,O_2\,H_2 + 8\,H_2\,O$), dazu fügt man pro Liter ca. $^1/_4$ g Chlorbaryum, um etwaigen Ätzalkaligehalt des Baryumhydroxyds unschädlich zu machen. Die erhaltene, leicht trübe Flüssigkeit läßt man in einer Flasche, wie sie Fig. 178 zeigt, absitzen. Das aufgesetzte Röhrchen enthält Bimsstein, der in einer Eisenschale erhitzt und nachher in Natronlauge geworfen ist. Dieser Natronbimsstein hält die Luftkohlensäure zurück, wenn wir mit einer Pipette aus dem mit einem Gummischlauch und Quetschhahn versehenen heberförmigen Schenkel Barytwasser absaugen.

Fig. 178.

Wir bestimmen nun den Titer des Barytwassers, indem wir 25 ccm aus der Barytwasserflasche klar ansaugen, in das Kölbchen fließen lassen und 2 Tropfen einer 1-prozentigen alkoholischen Rosolsäure- oder Phenolphtaleinlösung zusetzen. Wir verbrauchen für 25 Barytwasser ca. 24 ccm unserer Oxalsäure. Wir hören mit der Titrierung auf, sowie zum erstenmal die rote Rosolsäure- oder Phenolphtaleinfarbe verschwunden ist.

Wir verdanken Pettenkofer zwei Verwendungsweisen der hier angegebenen Lösungen, die sich gegenseitig in sehr glücklicher Weise ergänzen. Während die erste (Flaschenmethode) die Bestimmung des momentanen Kohlensäuregehalts ermöglicht, gestattet die zweite Methode (Röhrenmethode) den Durchschnittsgehalt an Kohlensäure in einem Raume zu bestimmen.

I. Pettenkofers Flaschenmethode. In eine 2—5 Liter (meist ca. 4 Liter) fassende, durch Füllen mit destilliertem Wasser geeichte und nachher wieder vollkommen getrocknete Flasche bringt man durch etwa 60 Stöße mit einem Blasebalg, an dessen Spitze ein Schlauch angesetzt

ist, die Luft des Raumes, den man untersuchen will. Man vermeide dabei, seine Atemluft, die 4 Proz. Kohlensäure enthält, beizumischen. Hierzu stellt man am besten die Flasche auf einen Stuhl und wendet bei der Handhabung des Blasebalgs den Kopf ab. Nach 60 Stößen setzt man eine gut schließende Kautschukkappe auf den Hals der Flasche, notiert Barometerstand und Temperatur des Raumes und gibt hierauf 100 ccm klares Barytwasser in die Flasche, indem man die Kautschukkappe etwas lüftet und den Schnabel der Pipette weit durch die Lücke in die Flasche hineinschiebt. Man zieht die Pipette zurück und verschließt wieder sorgfältig mit der Kautschukkappe. Das Einfüllen des Barytwassers kann ruhig $^1/_4$ Stunde nach der Entnahme der Luftprobe und in einem anderen Raume geschehen, wenn dieser nur ungefähr gleiche Temperatur wie die Entnahmestelle hat. Durch sanftes Umschwenken, wobei kein Barytwasser an den Kautschuk spritzen soll, absorbiert man nun binnen einer halben Stunde die Kohlensäure. Hat man mehrere Proben gleichzeitig zu bearbeiten, so schüttelt man zweckmäßig jede Flasche 2—3 Minuten und beginnt dann wieder bei der ersten. Jede Flasche soll etwa im ganzen binnen $^1/_2$ Stunde 6—10 Minuten geschüttelt werden. Man gießt nun das getrübte Barytwasser am offenen Fenster möglichst rasch durch einen kleinen Trichter in eine nur wenig über 100 ccm fassende Stöpselflasche ab, verstöpselt und wartet 1—2 Stunden, bis sich das Baryumkarbonat abgesetzt hat. Jetzt führt man eine 25 ccm-Pipette in das Glas ein bis etwa 1 cm vom Boden, saugt 25 ccm, ohne den Bodensatz aufzuwirbeln, an, hebt die Pipette heraus und titriert wie oben mit Oxalsäure. Am besten wiederholt man die Titrierung mit einer zweiten Probe, wobei man wieder ein Aufwirbeln des Bodensatzes vermeidet.

Die Berechnung vollzieht sich sehr einfach. War der Titer des Barytwassers vor der Absorption 24, nach der Absorption 22,2, so sind von 25 ccm Barytwasser 1,8 Viertelkubikzentimeter Kohlensäure absorbiert, von 100 ccm also 1,8 ccm Kohlensäure. Hatte die Flasche ein Volum von 2800 ccm bei 17° und 758 mm Barometerstand, so ist dieses Volum minus 100 = 2700 (wegen der Luftverdrängung durch das Barytwasser) nach den Reduktionstabellen No. VI und VII mit 0,941 und mit 0,995 zu multiplizieren, was 2518 ccm bei 0° und 760 Barometerstand ergibt. Die Reduktion ist notwendig, weil ja die Kohlensäure auch bei 0° und 760 mm gerechnet ist. Es ergibt sich ein Kohlensäuregehalt von 0,7 ‰.

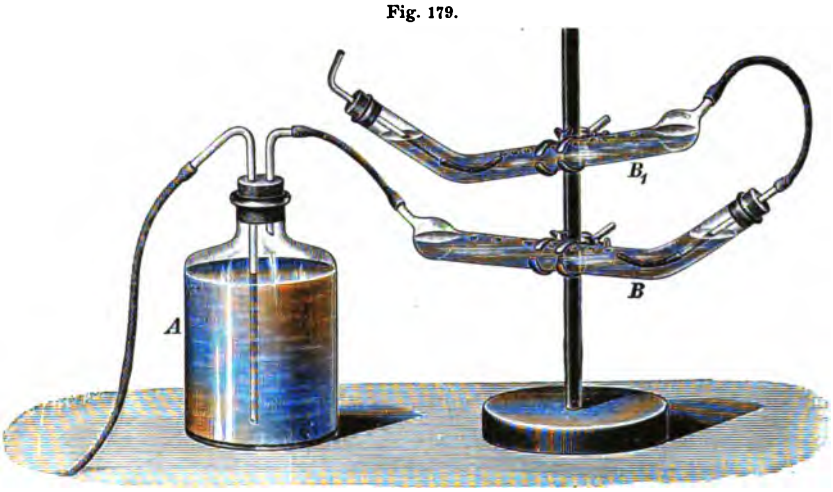
Sollen die Angaben in mg pro Liter gemacht werden, so wird man mit der zuerst angegebenen Oxalsäure titrieren, sonst aber genau, wie eben angegeben, verfahren; auch hier wird man das Flaschenvolum auf 0° und 760 mm umrechnen.

Wer viele Bestimmungen zu machen hat, wird sich mit Vorteil

der ausführlichen Tabellen von Baumann bedienen, welche alle rechnerischen Manipulationen auf eine Multiplikation zurückführen[1]). Auf die zahlreichen Verbesserungsvorschläge der Pettenkoferschen Flaschenmethode einzugehen, lohnt nicht. Die minimalen Fehler, welche nach dieser klassischen Methode gemacht werden können, kommen praktisch in keiner Weise in Betracht, da Angaben in Promille und Zehntelpromille vollkommen ausreichen. Am ersten hat es einen Sinn, zur Verfeinerung der Methode größere Flaschen zu wählen, bis etwa 6 Liter.

II. Die Pettenkofersche Röhrenmethode. Durch eine schräg gestellte Röhre von der in Fig. 179 abgebildeten Form, welche zu etwa $^3/_4$ mit einer abgemessenen Menge (100—250 ccm) Barytwasser gefüllt ist, läßt man mit Hilfe eines Aspirators langsam die zu untersuchende Luft

Fig. 179.



streichen, so daß eine Blase sich an die andere reiht. Zur Erhöhung der Genauigkeit empfiehlt es sich, zwei solche Röhren hintereinander einzuschalten und sich zu überzeugen, daß die zweite Röhre nur Spuren von Kohlensäure absorbiert. Hat man je nach dem Kohlensäuregehalt 1 bis 4 Liter Luft durchgesaugt, so nimmt man den Aspirator ab, schließt die erste Röhre nach Entfernung des Kautschukstöpsels mit dem Daumen, nimmt nun die Röhre aus dem Stativ und entleert sie in eine geeignete Stöpselflasche durch Einführung des Schnabels und Loslassen des Daumens.

---

[1]) Baumann, Tafeln zur Gasometrie, München 1885, gibt an:

$$\frac{b}{760 \cdot (1 + 0{,}00366 \cdot t)}$$

für alle Barometerstände von 640—780 und von — 2 bis + 32°.

Eine vollständige Entleerung der Röhre ist praktisch gleichgültig. Ebenso entleert man die zweite Röhre in eine zweite Flasche.

Die Titrierung und Berechnung geschieht genau wie bei der Flaschenmethode, auch hier muß Temperatur und Druck der Luft bekannt sein. Die Methode ist besonders wertvoll zur Untersuchung von Luft, die sich an schwer zugänglichen Orten befindet. So wird z. B. die Bodenluft leicht untersucht, indem man eiserne, in der Nähe der Spitze und auch seitlich perforierte Röhren in den Boden schlägt. Erst wird mit der Wasserluftpumpe oder mit einem großen Aspirator eine Zeitlang Luft aus der Röhre abgesaugt, um dann Proben, wie eben beschrieben, durch Barytröhren streichen zu lassen. Auch Luft aus Öfen, Schornsteinen, Gärbehältern läßt sich so untersuchen. Endlich ist die Methode sehr bequem, um die gesamte Kohlensäure zu bestimmen, die bei einem bestimmten Vorgang in einer gewissen Zeit gebildet wird, z. B. die Kohlensäuremenge, welche eine Stearinkerze oder eine Hefekultur in $^1/_2$ Stunde bildet. Man saugt dann einfach durch einen Behälter, in dem der Vorgang sich abspielt, einen Luftstrom, den man vorher von Kohlensäure befreit und nachher durch Barytröhren leitet. Ist viel CO_2 zu erwarten, so nimmt man starkes Barytwasser, große Röhren (250 ccm) und schaltet eventuell drei hintereinander.

Im Laufe des letzten Jahrzehnts ist viel getan worden, um die gasvolumetrische Methode der Kohlensäurebestimmung in den Dienst der Praxis zu stellen. Dieselbe beruht darauf, daß ein abgegrenztes Luftvolumen vor und nach Absorption der in ihm enthaltenen Kohlensäure genau gemessen wird. Der zuerst von Pettersson[1]) angegebene und hernach von Pettersson und Palmquist[2]) modifizierte Apparat besteht aus 3 Hauptteilen: aus der Meßpipette mit dem Skalenrohre, welches durch einen Kautschukschlauch mit einem beweglichen Quecksilbergefäß verbunden ist, aus dem Orsatschen Kalirohre zur Absorption der Kohlensäure und aus dem Kompensationsgefäße mit Manometer, welches zur Beseitigung des Einflusses der Temperatur und der Druckunterschiede überhaupt bestimmt ist. — Die weiteren und neuesten Modifikationen dieses Apparates, wie sie von Gerda Troili-Pettersson[3]), von Teich[4]) und von Bleier[5]) beschrieben worden sind, hatten alle den Zweck, die Petterssonsche Methode, die ungemein genaue Resultate gibt, den Bedürfnissen der hygienischen Praxis anzupassen. Möglichst

[1]) Zsch. analyt. Chemie **25**, S. 467.
[2]) Berichte d. deutschen chemischen Gesellschaft **20**, S. 2129.
[3]) Zsch. f. Hygiene etc. **26**, S. 57. 1897.
[4]) Arch. f. Hygiene **19**, S. 38. 1893.
[5]) Zsch. f. Hygiene etc. **27**, S. 111. 1898.

vereinfacht und sehr portativ ist der in neuerer Zeit von Bleier angegebene Apparat. Immerhin ist es vor der Hand dem gasvolumetrischen Verfahren noch nicht gelungen, die maßanalytische Methode der Luftkohlensäurebestimmung für hygienische Zwecke zu verdrängen.

Annäherungsmethoden.

Handelt es sich nicht um die höchste Analysenschärfe, sondern um die Erlangung eines für praktische Zwecke ausreichenden Befundes mit einer Genauigkeit von etwa 10 %, und soll zudem ein leicht transportabler handlicher Apparat Verwendung finden (insbesondere bei Luftkontrolle in hygienischem Interesse in Fabriken, Schulen etc.), so genügt die Verwendung einer minimetrischen Methode. Man bestimmt dabei, wie wenig Luft eben ausreicht, um die charakteristische Veränderung eines Reagens zu erreichen.

Die bequemste Methode dieser Art ist die von Lunge und Zeckendorf[1]). Man stellt sich eine $^1/_{10}$ N.-Sodalösung her, indem man 5,3 g wasserfreie oder 14,3 g krystallisierte, 10 Mol. Krystallwasser enthaltende Soda in 1 Liter destillierten Wassers löst und der Lösung mit 0,1 g Phenolphtalein eine dunkelrote Färbung erteilt. Von dieser Flüssigkeit, die sich bei gutem Verschluß monatelang hält, setzt man vor dem Gebrauch 2 ccm zu 100 ccm destillierten, frisch ausgekochten und in einer verschlossenen Flasche abgekühlten Wassers. Die Bestimmung wird in dem Fläschchen *A* (Fig. 180) vorgenommen; dasselbe besitzt einen Inhalt von 110 ccm und hat einen weiten Hals, in welchem sich ein Gummistopfen mit doppelter Bohrung befindet[2]). In der einen Bohrung steckt eine kurze, über dem Stopfen rechtwinklig abgebogene, in der andern eine längere, bis beinahe auf den Boden des Fläschchens reichende Glasröhre, deren freies Ende durch einen Kautschukschlauch mit einem Ballon *B* von 70 ccm Inhalt verbunden ist, der, mit Klappen versehen, die Luft nur in einer Richtung durchläßt. Nachdem man den Apparat in leerem Zustande durch mehrfaches Zusammendrücken und Erschlaffenlassen des Kautschukballons mit der zu untersuchenden

Fig. 180.

[1]) Zsch. angew. Chemie 1888, S. 395 und 1889, S. 12.

[2]) Ein Fläschchen mit engerem Hals und kleinerem Gummistöpsel verbilligt den Apparat erheblich.

Luft gefüllt hat, gießt man rasch 10 ccm des verdünnten Reagens in das Fläschchen hinein, preßt den Inhalt des Ballons langsam durch die Flüssigkeit und schüttelt während 1 Minute. Unterdessen füllt sich der Ballon von neuem mit Luft, und es wird nun solange durchgeblasen und jedesmal 1 Minute geschüttelt, bis die rote Farbe der Flüssigkeit einer gelblichen Platz macht. Bei größerem Kohlensäuregehalte der zu untersuchenden Luft ist ein 2—4-maliges Durchblasen schon genügend, um die Entfärbung des Reagens hervorzubringen, während bei reiner Luft 30—40 Füllungen benötigt werden können. Lunge und Zeckendorf haben für die hier angenommene Stärke des Reagens ($^1/_{500}$N.-Sodalösung) folgende Verhältniszahlen zwischen dem Kohlensäuregehalt der Luft und der Zahl der Füllungen angegeben:

Zahl der Füllungen	Kohlensäuregehalt der Luft in Promille	Zahl der Füllungen	Kohlensäuregehalt der Luft in Promille
2	3·00	15	0·74
3	2·50	16	0·71
4	2·10	17	0·69
5	1·80	18	0·66
6	1·55	19	0·64
7	1·35	20	0·62
8	1·15	22	0·58
9	1·00	24	0·54
10	0·90	26	0·51
11	0·87	28	0·49
12	0·83	30	0·48
13	0·80	35	0·42
14	0·77	40	0·38

Wie die Tabelle zeigt, ist die Methode recht umständlich, sowie die Luft rein ist (schon bei 0,5 ‰ ist 26 Minuten langes Schütteln für eine einzige Bestimmung nötig), dagegen ist sie recht gut für die Bestimmung von Gehalten von 1—3‰, wie sie in dicht bewohnten Zimmern häufig vorkommen. — Bei noch unreinerer Luft fand ich mit meinem Schüler Fuchs[1]) eine doppelt so konzentrierte Natriumkarbonatlösung (4 ccm Stammlösung auf 100) praktisch, weil die Resultate in diesem Fall mit der schwachen Lösung zu ungenau wurden. Es bedeuten dann:

16	Füllungen	= 1,2 %	5	Füllungen	= 3,0 %
8	-	= 2,0 -	4	-	= 3,6 -
7	-	= 2,2 -	3	-	= 4,2 -
6	-	= 2,5 -	2	-	= 4,9 -

[1]) Lehmann, K. B., Die Methoden der prakt. Hygiene. 2. Aufl. S. 139; auszüglich in Zsch. angew. Ch. 1899, 620.

Ein anderer von H. Wolpert angegebener, auf dem gleichen Prinzip beruhender Apparat ist, nachdem eine Reihe konstruktiver Mängel beseitigt ist, auch wohl brauchbar. (Arch. f. Hygiene XXVII, S. 291.) Er hat den Vorteil, daß man mit dem 20 cm langen und 3 cm dicken spritzenförmigen leichten Glasapparat[1]) sehr bequem auch „im geheimen" Luftproben untersuchen kann, daß die Analysen bei Übung nicht lange dauern, dafür aber den Nachteil, im Maximum nur 50 ccm Luft zu untersuchen und nur 2 ccm einer sehr schwachen Natriumkarbonatlösung zu verwenden. Die Methode hat ihrem Erfinder namentlich zur Untersuchung der Kleiderluft gute Dienste geleistet, die er, durch eine Hohlnadel, mit seiner Spritze durch die Kleidung hindurchstechend, entnahm.

Die beiden Annäherungsmethoden[2]) haben den Nachteil, daß der Untersucher jede entnommene Probe an Ort und Stelle fertig untersuchen muß, ehe er eine zweite nehmen kann, während man nach der Pettenkoferschen Flaschenmethode beliebig viele Proben, bis zu 10 in einer Stunde, allein entnehmen kann — wenn man nur die nötigen Flaschen transportieren kann.

4. Stickstoff.

Den Stickstoff bestimmt man bei Luftuntersuchungen stets aus der Differenz der Summe aller anderen Bestandteile von 100. Bei reiner Luft subtrahiert man einfach den Sauerstoff, Kohlensäure und Wassergehalt von 100; bei Fabrikluft können noch andere Bestandteile in genügender Menge vorhanden sein, um Berücksichtigung zu verdienen. Argon etc. pflegt als Stickstoff gerechnet und nicht bestimmt zu werden.

5. Wasserdampf.

Wie oben erwähnt, schwankt der Wassergehalt der Luft besonders stark. Bekanntlich vermag die Luft bei jeder Temperatur eine bestimmte Menge Wasser im Kubikmeter zu enthalten. Diese Menge in Gramm ausgedrückt nennt man die maximale Feuchtigkeit. Die maximale Feuchtigkeit beträgt bei Temperaturen zwischen 7° über Null und 30° über Null etwa soviel Gramm, als die Luft Grade Celsius warm ist.

---

[1]) Zu beziehen vom Mechaniker des hygienischen Instituts in Berlin.

[2]) Eine Verbesserung resp. Verfeinerung derselben durch Rosenthal (Ein Aspirator saugt gemessene Luftmengen in feinem Strahl durch die Absorptionsröhre) beurteile ich wie Wolpert: Der Apparat verliert an Bequemlichkeit und Transportfähigkeit, was er an Genauigkeit gewinnt. Man kann gerade so gut nach Pettenkofer ganz genau arbeiten. Vergl. Wolpert, Hygien. Rundschau 1895, 79.

Höchstmöglicher Wassergehalt in 1 cbm Luft in Gramm. Höchstmögliche Wasserdampfspannung der Luft in mm Quecksilber bei verschiedener Temperatur.

Temperatur	Spannung	Gramm Wasser	Temperatur	Spannung	Gramm Wasser	Temperatur	Spannung	Gramm Wasser
—10°	2·0	2·1	8°	8·0	8·1	21°	18·5	18·2
— 8	2·4	2·7	9	8·5	8·8	22	19·7	19·3
— 6	2·8	3·2	10	9·1	9·4	23	20·9	20·4
— 4	3·3	3·8	11	9·8	10·0	24	22·2	21·5
— 2	3·9	4·4	12	10·4	10·6	25	23·6	22·9
0	4·6	4·9	13	11·1	11·3	26	25·0	24·5
1	4·9	5·2	14	11·9	12·0	27	26·5	25·6
2	5·3	5·6	15	12·7	12·8	28	28·1	27·0
3	5·7	6·0	16	13·5	13·6	29	29·8	28·6
4	6·1	6·4	17	14·4	14·5	30	31·6	30·1
5	6·5	6·8	18	15·2	15·1	50		83·4
6	7·0	7·3	19	16·3	16·2	70		199·3
7	7·5	7·7	20	17·4	17·2			

Mit absoluter Feuchtigkeit bezeichnet man die Menge Wasser in Gramm, welche in 1 cbm zur Zeit vorhanden ist. Das Verhältnis der absoluten zur maximalen ausgedrückt in Prozent heißt relative Feuchtigkeit. Sättigungsdefizit nennt man die Differenz von maximaler und absoluter Feuchtigkeit.

Andere Autoren geben statt der besprochenen Größen die Wasserdampftension (Dunstdruck) in Millimeter Quecksilber an. Man kann auch hier maximale, absolute, relative Tension und Spannungsdifferenz unterscheiden.

Zur Bestimmung der absoluten Feuchtigkeit kann man sich des Durchleitens gemessener Volumina Luft durch zwei hintereinandergeschaltete Kölbchen mit Bimsstein bedienen, der in heißem Zustand in konzentrierte Schwefelsäure geworfen wurde. Die Kölbchen sind mit eingeschliffenen Glasstöpseln oder mit Korkstöpseln versehen. In letzterem Fall ist ein Siegellacküberzug über den Kork notwendig. Auch das Durchleiten durch 2 Kölbchen mit konzentrierter Schwefelsäure kann ein meist hinreichend genaues Resultat ergeben. Wichtig ist stets der Nachweis, daß das zweite Gefäß nur unbedeutende Wassermengen aufgenommen hat. Man hat pro Liter Luft eine Gewichtszunahme von 2 bis allerhöchstens etwa 25 mg zu erwarten.

Häufiger als die chemische Methode der Wassergehaltsbestimmung werden physikalische angewendet. Mit Hilfe des Augustschen Psychrometers läßt sich durch 2 Temperaturablesungen und eine einfache

Rechnung der Wassergehalt der Luft mit einer Genauigkeit bestimmen, die in der Mehrzahl der Fälle genügen dürfte. Die Konstruktion und Verwendung des Apparats ist kurz die folgende. Ein Stativ trägt 2 genau verglichene, in Zehntelgrade geteilte Quecksilberthermometer. Die Kugel des einen Thermometers ist mit einem Tüllläppchen glatt umspannt, das mit einem dochtartig zusammengedrehten Zipfel in ein Näpfchen mit Wasser eintaucht. Man exponiert den Apparat eine Weile der zu untersuchenden Luft und liest t_s, die Temperatur des trockenen, und t_h, die Temperatur des feuchten Thermometers, ab und bestimmt die Differenz der beiden Temperaturen. Nach der Formel:

$$a = f_{t_s} - (t_s - t_h)\, c$$

berechnet man a, die absolute Feuchtigkeit, wobei f_{t_s} die aus der Tabelle zu entnehmende maximale Feuchtigkeit bei der Temperatur des trockenen Thermometers und c eine Konstante ist, welche für Temperaturen über 0^0 0,65, für Temperaturen unter 0^0 0,56 beträgt. Die so von dem Erfinder des Psychrometers ermittelten Werte für die Konstante sind in Zimmern für stagnierende Luft etwas zu klein. Man nimmt hier besser die Konstante etwa gleich 0,8—0,9 an; sonst erhält man zu große Werte.

Eine Verbesserung des Psychrometers, die aber nur bei feineren Untersuchungen angewendet zu werden pflegt, ist dadurch gegeben, daß man die beiden Thermometer am Kopf mit einer Öse an einer geflochtenen Schnur befestigt, so daß die Entfernung von der Thermometerkugel bis zu der Stelle, wo man die Schnur anfaßt, genau 1 m ist. Man schwingt nun zunächst das trockene, dann das feuchte Thermometer, dessen Kugel man mit einer doppelten Gazeschichte umbunden und in Wasser getaucht hat, je 100 mal im Kreise, so daß man gerade in einer Sekunde eine Schwingung ausführt. Die Ablesung der Temperatur hat rasch zu erfolgen. Man teilt die Thermometer gewöhnlich in Fünftelgrade, um aus einiger Entfernung ablesen zu können. Die Ausrechnung des Dunstdrucks (absolute Tension) findet nach der Formel statt:

$$d_a = d_{t_s} - 0{\cdot}000\,706 \times b \times t_s - t_h$$

wobei b den Barometerstand bedeutet. d_a ist der absolute Dunstdruck, d_{t_s} der Dunstdruck bei der Temperatur t_s des trockenen Thermometers.

Auch mit einem guten Haarhygrometer kann man befriedigende Feuchtigkeitsbestimmungen machen; doch muß man sich überzeugen, daß das Haarhygrometer, das man besitzt, zur Zeit, wo man es benützen will, mit einem Psychrometer oder noch besser mit der chemischen Analyse übereinstimmende Resultate liefert. Ein (am besten von einer meteorologischen Station) geprüftes Haarhygrometer ist der bequemste Apparat

zur Wasserbestimmung in der Luft. Es gibt zwar nicht die absolute, sondern die relative Feuchtigkeit an; doch kann man aus der relativen Feuchtigkeit r und der nach der Temperaturablesung aus den Tabellen ermittelten maximalen Feuchtigkeit m sehr leicht die absolute a berechnen nach der Formel:

$$\frac{m \cdot r}{100} = a.$$

Hat der Chemiker nicht viele Feuchtigkeitsbestimmungen auszuführen, und verfügt er nicht über zuverlässige geeichte Instrumente, so ist die direkte Wägung des Wassergehalts der Luft immer die zuverlässigste Methode.

Die Umrechnung von Spannungen in absolute Feuchtigkeit und umgekehrt findet folgendermaßen statt:

$$\text{absolute Feuchtigkeit} = \frac{\text{Spannung}}{1 + 0{\cdot}00366\,t} \cdot 1{\cdot}06$$

$$\text{Spannung} = \text{absolute Feuchtigkeit} \cdot \frac{1 + 0{\cdot}00366\,t}{1{\cdot}06}.$$

Für praktische Zwecke darf wohl bei mittleren Temperaturen Spannung = Wassergehalt gesetzt werden (vgl. Tab. S. 920).

6. Allgemeines über die Bestimmung der in den folgenden Abschnitten behandelten, meist nur in Spuren in der Luft vorhandenen Substanzen.

Die Untersuchung auf andere Substanzen als Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure verlangt meist eine ganz besondere Sorgfalt, weil dieselben nur in sehr geringen Mengen in der Luft vorhanden zu sein pflegen. Ist schon die Untersuchung der Luft in geschlossenen Räumen deshalb nicht selten eine ziemlich schwierige Aufgabe, so erheischt es meist ganz besondere Umsicht, zuverlässige und brauchbare Werte für den Gehalt der Luft im Freien an anderen Bestandteilen als den oben genannten zu gewinnen. Die Ausführungen der folgenden Abschnitte sollen vorwiegend dem Nachweis sehr kleiner Mengen gewidmet sein, wie sie insbesondere durch den Fabrikbetrieb sich der Luft beimischen. Es wird dabei vielfach auf andere Stellen dieses Buches zu verweisen sein, wo sich Methoden beschrieben finden, die zur Bestimmung größerer Mengen der fraglichen Gase unter anderen Verhältnissen geeignet sind.

Zum Aspirieren größerer Luftmengen wird man sich in den Laboratorien in der Regel der Wasserstrahlluftpumpe bedienen und die aspirierten Luftmengen mit einer Gasuhr messen. Stehen diese Mittel nicht zur Verfügung, oder handelt es sich um die Untersuchung kleinerer Luft-

mengen, oder muß die Untersuchung im Freien vorgenommen werden, so leisten größere Aspiratoren aus Glas (Schwefelsäureballons), die nach Bedarf mehrmals gefüllt werden müssen, eventuell auch geeichte Fässer, die zu Aspiratoren umgearbeitet sind, recht gute Dienste. Der Improvisationsgeschicklichkeit des Untersuchers sind dabei häufig große Aufgaben gestellt, namentlich erschweren starker Wind und extreme Temperaturen die Arbeit.

Handelt es sich nur um qualitative Nachweise eines in Spuren vorhandenen Gases in der Luft, oder sind die Mengen desselben so gering, daß auf einen quantitativen Nachweis in einem bestimmten Luftvolum prinzipiell verzichtet werden muß (z. B. minimale Spuren freier Säure in der Luft), so hat man teils versucht, mit ausgehängten Reagenspapieren (Lackmuspapier, Bleinitratpapier, Palladiumchlorürpapier) Ergebnisse zu erzielen, teils hat man nach dem Vorschlag von Ost und H. Wislicenus Stoffproben, die mit geeigneten Absorptionsflüssigkeiten (z. B. Barytwasser) getränkt waren, in der Luft aufgehängt und dieselben später auf absorbierte Stoffe, z. B. Fluorwasserstoff, Schweflige Säure, Schwefelsäure, Salzsäure etc. untersucht.

Absorptionsgefäße für die Gase bei quantitativen Bestimmungen sind in den verschiedensten Formen zu verwenden. Viel gebraucht werden U-förmige Röhren, die zweckmäßig zwei Kugeln über dem horizontalen Verbindungsstück tragen (Peligotsche Röhren), auch die sogenannten Birnen nach Will-Varrentrapp werden oft verwendet. Schon bei der Kohlensäure ist die Pettenkofersche Röhre erwähnt, auch die Lungesche Zehnkugelröhre (S. 340) ist ein trefflich wirkender Apparat. Ich benutze am meisten nach einem Vorschlag von Rosenthal ca. 30 cm lange, ca. 1,8 cm weite, oben auf 2,5 cm erweiterte Röhren, die ca. 25 cm Reagens fassen und in die mit einem doppelt durchbohrten Glasstopfen ein langes, fein ausgezogenes und ein kurz abgeschnittenes Rohr eintaucht. Immer sollte man zur quantitativen Bestimmung zwei Absorptionsröhren hintereinander einschalten und sich außerdem durch Anwendung empfindlicher qualitativer Proben davon überzeugen, daß durch das zweite Gefäß nichts durchgeht. Man wird zur Absorption geringer Gasmengen, wenn es sich, wie gewöhnlich, um eine Bestimmung durch Zurücktitrieren handelt, eine möglichst schwache Konzentration der Absorptionsflüssigkeit verwenden, weil die Resultate dadurch genauer werden.

7. Wasserstoffsuperoxyd.

Namentlich durch die unermüdlichen Untersuchungen von Schöne (vergl. insbesondere Zsch. analyt. Chemie 1894, S. 137) ist festgestellt, daß H_2O_2 ein fast konstanter, wenn auch oft nur minimaler Bestandteil

der atmosphärischen Luft ist. Am ehesten ist er im Regenwasser nachweisbar, das für diesen Zweck in Porzellan- oder Glasgefäßen gesammelt wird. Der Schnee hat meist nur einen geringen Gehalt, weil der H_2O_2-Gehalt der Luft in der sonnigen Jahreszeit sein Maximum, im Winter sein Minimum hat. 0,05—0,06 mg H_2O_2 in 1 Liter Regenwasser nennt Schöne einen schwachen Gehalt, 1 mg in der gleichen Menge einen sehr hohen und seltenen. Sehr gering ist der H_2O_2-Gehalt der Luft. Schöne gibt als Maximum 0,57 mg in 1000 cbm (!) an. Schöne hat namentlich in dem Reif, der sich auf Kältemischungen niederschlug, H_2O_2 in der Luft gesucht. — In der Zimmerluft wird man kaum etwas von H_2O_2 finden.

Von den H_2O_2-Reaktionen sind namentlich drei wichtig:

1. Die Blaufärbung von Chromsäure durch H_2O_2. Man überschichtet die H_2O_2 haltende Lösung, der man eine Spur Kaliumbichromat zugesetzt hat, mit Äther, fügt eine Spur Schwefelsäure zu und schüttelt. Die entstehende blaue Überchromsäure färbt den Äther prachtvoll. Die Chromatmenge muß um so kleiner gewählt werden, je weniger H_2O_2 vorhanden ist. — Leider ist im Regenwasser niemals soviel H_2O_2 anwesend, daß diese eindeutige Reaktion einträte.

2. Die Bläuung von Jodkaliumstärke auf Zusatz von Eisenvitriol (Schönbein). Bleibt Regenwasser auf Zusatz von vorschriftsmäßig hergestellter Jodkaliumstärke (s. u.) farblos[1]), färbt sich aber auf Zusatz von sehr wenig Eisenvitriol später blau, so ist die Anwesenheit von H_2O_2 nachgewiesen (Schöne). Man fügt zu dem nicht angesäuerten Regenwasser auf 25 ccm 1 ccm 5-proz. Jodkaliumlösung und 2—3 ccm Stärkewasser. Jetzt darf noch keine Bläuung eintreten[1]). Hierauf fügt man 1 bis wenige Tröpfchen einer $^1/_2$-proz. Eisenvitriollösung hinzu und zwar so wenig als möglich.

Säurezusatz, viel Stärke, viel Eisenvitriol stört die Empfindlichkeit der Reaktion. Das Stärkewasser bereitet Schöne folgendermaßen: Man schüttelt 1 g beste Stärke in Stücken in einem Reagensglas mit 20—25 ccm destilliertem Wasser, läßt 1—2 Minuten absitzen und gießt die suspendiert gebliebene Stärke in 4—500 ccm kochendes Wasser. Nachdem man 1 Minute lang das Kochen hat fortdauern lassen, läßt man abkühlen. Man kann unter Verwendung geeigneter Vergleichsproben eine kolorimetrische Bestimmung des H_2O_2 erreichen; bei größeren Mengen ist auch eine Titrierung des freien Jods mit Natriumthiosulfat möglich. 1 ccm $^1/_{10}$ Normalnatriumthiosulfat = 3,4 mg H_2O_2.

3. Als weitere Methode empfiehlt Schöne die ebenfalls schon von

---

[1]) Nach längerer Zeit (mehrere Stunden) bringt H_2O_2 auch ohne Eisensulfat eine positive Reaktion hervor.

Schönbein benutzte Guajak-Malzauszug-Methode, welche unter Berücksichtigung vieler Fehlerquellen und Vorsichtsmaßregeln sehr gute Resultate gibt.

Man braucht:

a) Eine frische, jedenfalls dunkel aufbewahrte Guajakharzlösung, hergestellt mit 2 g aus dem Inneren von dunkel aufbewahrten Guajakharzbrocken, aufgelöst in 100 ccm 96-proz. vorher nicht an der Sonne gestandenem Alkohol. (Belichtetes Guajak wird erst blau, dann braun und unfähig, sich später wieder blau zu färben, belichteter Alkohol gibt H_2O_2-Reaktionen. Alte Guajaklösungen geben ohne H_2O_2 Blaugrünfärbungen.)

b) Eine frisch bereitete Diastaselösung. Bei der Käuflichkeit reiner, trockener, haltbarer Diastase braucht man keine Malzauszüge anzufertigen.

Die zu prüfende Lösung muß ganz schwach alkalisch, jedenfalls nicht sauer sein. Man versetzt 100 H_2O_2 enthaltende Flüssigkeit mit 1 ccm Guajaklösung und $^1/_2$—1 ccm Diastaselösung und wartet einige Minuten — eine mehr oder weniger intensive hellblaue Farbe verrät das H_2O_2. Die Reaktion erreicht bei dieser Versuchsanordnung bald ihr Maximum, allmählich blaßt die Farbe dann wieder ab. Neutrales Ammoniumnitrit gibt keine Spur von dieser Reaktion.

8. Ozon.

Ozon ist in der Luft nur in Spuren vorhanden und sicherlich sind alle älteren Angaben über quantitative Ozonbestimmungen unbrauchbar, da die angewendeten Reaktionen vieldeutig und unsicher waren. Namentlich ist jetzt allgemein anerkannt, daß die Blaufärbung einer angesäuerten Jodkaliumstärkelösung weder qualitativ noch quantitativ znm Ozonnachweis brauchbar sei. Chlor, Brom uud vor allem die sehr häufig in der Luft vorhandenen Nitrite bläuen sauren (Chlor und Brom auch neutralen) Jodkaliumkleister, Licht entfärbt ihn, ebenso Schwefelwasserstoff.

Zu einem sicheren Ozonnachweis köunte, wenn Chlor ausgeschlossen ist, die sofortige Bläuung einer neutralen Jodkaliumstärkelösung dienen, die durch Nitrite überhaupt nicht, durch H_2O_2 nur sehr spät erfolgt.

Als strengster Nachweis wäre nach Engler und Wild (B. d. deut. chem. Gesell. **29**. 1940. Jahrgang 1896) folgender zu bezeichnen: Man saugt große Luftmengen erst durch fein verteilte Chromsäure zur Entfernung des H_2O_2, dann leitet man das Gas durch eine Glasröhre, in die man nebeneinander legt: Ein Mangansulfatpapier, das nur durch Ozon, aber nicht durch Chlor gebräunt wird (Mn_3O_4-Bildung) und ein Thalliumoxydulpapier, das durch salpetrige Säure farblos bleibt, durch

Ozon aber gebräunt wird. Bräunung des Mangansulfat- und Thalliumoxydulpapiers beweisen den Ozongehalt.

Eine sichere Ozonbestimmung in der Luft[1]) ist kaum anzugeben. Das Titrieren der aus Jodkalium ausgeschiedenen Jodmenge durch Thiosulfat ist gewiß sehr brauchbar, wenn es sich um reine Luft handelt, die künstlich mit Ozon versetzt worden ist, für verunreinigte Luft hat das Verfahren aber doch Bedenken. Jedenfalls muß man die Jodkaliumlösung nicht angesäuert verwenden. Die Reaktion ist:

$$O_3 + 2\,KJ + H_2O = O_2 + 2\,KOH + 2\,J$$

1 ccm $^1/_{1000}$ Normalthiosulfat (0,2483 g pro 1 Liter) = 0,024 mg O_3.

9. Ammoniak; albuminoides Ammoniak.

Das Ammoniak, das in Spuren fast stets in der Atmosphäre gefunden wird, entstammt vorzugsweise der Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Substanzen und der Harnstoffzersetzung.

Qualitativ ist es durch empfindliches Lackmus- oder Kurkumapapier nachweisbar, das man zwischen zwei Glasplatten oder Uhrgläsern einklemmt, so daß nur die eine herausragende und mit NH_3-freiem destillierten Wasser zu befeuchtende Hälfte des Papiers der ammoniakhaltigen Luft ausgesetzt ist. Der eingeschlossene Teil des Papiers dient dann zur Vergleichung und bietet ein gutes Mittel, um selbst geringfügige Veränderungen der Farbe des freien Teiles zu erkennen. — Auch durch Hämatoxylinpapier gelingt der Nachweis sehr geringer Spuren von Ammoniak. Dieses Papier wird bereitet, indem man frisch zerkleinertes Blauholz mit Alkohol übergießt und in dieser Tinktur Papierstreifen tränkt: die gelbe Farbe der letzteren geht durch Ammoniak in rot-violett bis veilchenblau über. Noch empfindlicher ist Papier, das mit Neßlers Reagens (S. 801) getränkt ist.

Behufs quantitativer Bestimmung eines erheblichen Ammoniakgehalts leitet man die zu untersuchende Luft durch 20 ccm einer $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ Normalschwefelsäure oder Normalsalzsäure. Als Indikator benutzt man Lackmus, Rosolsäure oder Methylorange, aber nie Phenolphtalein[2]).

Bei sehr geringem Ammoniakgehalt wird man lieber die Luft durch mit Schwefelsäure schwach angesäuertes Wasser leiten (wodurch alles Ammoniak zurückgehalten wird) und dann das absorbierte Ammoniak

[1]) Neuere quantitative Angaben von Hatcher u. Arny (Am. Journ. Pharm. 1900 S. 423) lauten: Februar 0,015—1,12 mg Ozon in 100 Liter, März 0,08—15,81 mg Ozon in 100 Liter.

[2]) Vgl. S. 85.

mit Hilfe des Nesslerschen Reagens gerade so bestimmen, wie dies im Wasser geschieht (s. S. 801 ff.). — Im Observatorium Montsouris, wo man in neuerer Zeit dieses einfache Verfahren anwendet, wird die unter dem Einflusse des Nesslerschen Reagens in der ammoniakhaltigen Flüssigkeit entstehende Gelbfärbung, ihrer Intensität nach, vermittelst des Kolorimeters von Duboscq mit einer Ammoniaklösung von bestimmtem Gehalte verglichen[1]). Die Methode soll gute Resultate geben.

Unter den organischen Substanzen, welche sich in der Luft, namentlich bei Verunreinigung derselben, befinden, gibt es immer auch solche, die stickstoffhaltig sind und deren Stickstoff man in der Form von Ammoniak, als sog. albuminoides Ammoniak, bestimmen kann, weil er durch eine stark alkalische Lösung von übermangansaurem Kali in Ammoniak verwandelt wird [Wanklyn, Chapman und Smith[2])]. Dieses albuminoide Ammoniak wurde namentlich von englischen Autoren als empfehlenswerter Maßstab zur Beurteilung der Luftverunreinigung mit organischen Substanzen bezeichnet und deshalb seiner Bestimmung von Seite der Hygiene einige Aufmerksamkeit geschenkt (vgl. S. 805).

Zur Gewinnung der organischen Substanzen aus der Luft leitet man dieselbe in langsamem Strome durch Wasser, wobei man, um eine möglichst feine Verteilung des Luftstromes im Wasser zu erhalten, sich entweder der von Schlösing[3]) angegebenen, mit ellipsoidalen, durchlöcherten Anschwellungen versehenen Glasröhren, oder aber des Pulverisationsapparates von Fox[4]) bedienen kann[5]). Die weitere Behandlung des die organischen Substanzen enthaltenden Wassers ist sodann dieselbe, wie sie bei der Bestimmung des albuminoiden Ammoniaks im Trinkwasser angewandt wird (s. unten S. 805).

10. Anilin.

Zur Anilinbestimmung in der Luft existiert bisher keine ausgearbeitete Methode. Sie gelingt jedoch leicht nach meinen Versuchen folgendermaßen. Man absorbiert das Anilin durch Durchleiten der Luft durch 2 hintereinander geschaltete Vorlagen mit 10-proz. Schwefelsäure (nicht Salzsäure); hierauf stumpft man den größten Teil der Säure ab und titriert mit Bromlauge, deren Stärke man mittels Jodkalium und Natriumthiosulfat vorher ermittelt.

---

[1]) Annuaire de l'Observatoire de Montsouris pour l'an 1897, p. 505.

[2]) Journ. of the Chem. Soc. (2) 5, p. 445. — Zsch. analyt. Chemie 8, S. 486.

[3]) Comptes rendus 1875, I, p. 265.

[4]) Sanitary Examinations of Water, Air and Food 1878, S. 286.

[5]) Oder des S. 340 gezeigten Zehnkugelrohres. G. L.

Die Bromlauge stellt man aus ca. 3—4 g Brom auf 1 Liter Wasser dar, zu der braunen Lösung fügt man Natronlauge, bis die gelbe Farbe verschwindet.

Dabei entsteht aus $2\,Br + 2\,Na\,OH = Br\,O\,Na + Br\,Na + H_2\,O$. Sowie wieder Säure hinzukommt, wird aus $Br\,O\,Na + Br\,Na$ wieder alles Br in Freiheit gesetzt. Bromlauge hat vor Bromwasser den Vorzug größerer Haltbarkeit.

Die Umsetzung des Broms mit Anilin geschieht, wie längst bekannt und wie ich zum Zwecke der Ausbildung einer Titriermethode ausdrücklich feststellte, nach folgender Gleichung:

$$6\,Br + C_6\,H_5\,NH_2 = C_6\,H_2\,Br_3\,NH_2 + 3\,Br\,H.$$

Es ist also 1 ccm $^1/_{10}$ Normalbromlösung $= \frac{9{,}3}{6} = 1{,}55$ mg Anilin.

Beispiel: 10 ccm Bromlauge verbrauchten bei der Titerstellung angesäuert und mit Jodkalium versetzt 5,95 ccm $^1/_{10}$ Natriumthiosulfat zur Sättigung, enthielten also 5,95 ccm $^1/_{10}$ Normalbromlösung.

Die beiden vereinigten Schwefelsäurevorlagen wurden auf 250 ccm aufgefüllt. 25 ccm davon banden 15,7 ccm Bromlauge, also entsprachen sämtliche 250 ccm: 157 ccm Bromlauge $= \frac{157 \cdot 5{,}95 \cdot 1{,}55}{10}$ Anilin; folglich waren 145 mg Anilin in der Luft enthalten. Die Wägung ergab, daß das Anilinkölbchen, durch das zur Abgabe des Anilins etwa 50 Liter trockene Luft geleitet worden waren, um 144 mg abgenommen hatte.

Die Methode ist auch für viel schwächere Anilingehalte brauchbar.

11. Salpetrige (und Salpeter-) Säure.

Die salpetrige Säure findet sich überall und konstant in der freien Luft, aber in äußerst minimalen Mengen[1]). Sie wird am besten im Regenwasser nach dem weiter unten (s. Wasseranalyse) angegebenen Verfahren bestimmt. Um sie aus der Luft zu gewinnen, kann man größere Luftmengen (100 l und mehr) durch schwache reine Kalilauge leiten. Die Methode liefert etwas zu niedrige Werte, da sich nach G. Lunge (Dinglers polyt. Journ. **233**, 240) etwas salpetrige Säure dabei zersetzt, indem Salpetersäure und Stickoxyd entstehen. Man hat sich deshalb begnügt (E. Cramer, Arch. Hyg. **10**, 324) die Luft durch mit Eis gekühlte Kolben zu leiten und die Nitrite mit dem Kondenswasser abzufangen, oder (Defren Chem. News **74**, 240 und Zsch. analyt. Chem. 1898, 56) in eine Flasche von 8—9 l Zimmerluft zu pumpen, 100 ccm Wasser

[1]) Nach Schöne enthält die Luft immer etwa dreimal soviel Ammoniak als salpetrige Säure (Zschr. analyt. Chem. 1894, S. 141).

hineinzugeben und 24 Stunden stehen zu lassen. Defren gibt 0,014 mg N_2O_3 in 10 l Luft im Freien an; in einem Zimmer, in dem Flammen brannten, fand er 0,070 in 10 l. Bei dieser Arbeitsweise wird allerdings leicht eine Oxydation eintreten und wird man daher den Gesamtgehalt an Stickstoffsäuren nach S. 858 bestimmen müssen.

Natürlich müssen alle Apparate und Reagentien auf Freisein von Nitraten und Nitriten vorher geprüft werden.

Die Untersuchung der Luft auf größere Mengen von Stickoxyd, Stickstofftrioxyd und Stickstofftetroxyd ist bei der Schwefelsäurefabrikation S. 330 u. 333 nachzusehen; die Bestimmung dieser Körper wird in der Regel mit Permanganat vorgenommen, bei sehr kleinen Mengen auf kolorimetrischem Wege (vgl. S. 380 u. 382).

12. Schweflige Säure (Schwefeldioxyd).

Mit der Nase sind Spuren zu erkennen. Bei stärkerem Gehalt der Luft hat man zuweilen saure Reaktion von Regentropfen beobachtet. Zuweilen weisen auch Pflanzenschädigungen auf einen Gehalt der Luft an diesem Gase hin — doch wird man in all diesen Fällen auch fast immer zeitweise mit dem Geruchsinn Beobachtungen zu sammeln vermögen.

Zur quantitativen Bestimmung leitet man möglichst viel Luft durch 20 ccm einer titrierten $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung (vgl. S. 131). Die Reaktion findet statt nach der Formel:

$$SO_2 + J_2 + 2\,H_2O = SO_4H_2 + 2\,HJ.$$

Wie beim Chlor erwähnt, schützt man sich auch hier vor einem Jodverlust durch Nachschaltung von 5 ccm $^1/_{10}$ Natriumthiosulfat hinter die Jodvorlage. Nach Versuchsschluß vereinigt man die 20 ccm Jodlösung und die 5 ccm Natriumthiosulfatlösung, titriert die Mischung mit $^1/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung und zieht das Resultat von 15 ab. Jedes ccm Differenz bedeutet 3,2 mg Schwefeldioxyd. Bei sehr kleinen SO_2-Mengen wird man wohl mit $^1/_{50}$ Normallösungen weiter kommen. Man kann auch die Luft durch Natronlauge leiten und nach Ansäuern die SO_2 zu Schwefelsäure oxydieren und als Baryumsulfat wiegen.

Diese Methoden reichen namentlich dann nicht aus, wenn die schweflige Säure nicht kontinuierlich sondern periodisch, oder wenn sie in besonders kleinen Mengen in die Luft gelangt. Man kann sich dann im Winter damit helfen, daß man Schneeproben aus dem Untersuchungsgebiet sammelt und zwar am gleichen Tag und zur gleichen Stunde an Stellen, von denen man eine Beeinflussung durch den Schwefelsäuregehalt in der Luft vermutet und an Stellen, wo eine solche ausgeschlossen erscheint. Zur Untersuchung verwendet man den gleichmäßig in seiner

ganzen Dicke entnommenen Schnee (etwa 1 kg), schmilzt denselben über einer Spiritusflamme (die Verbrennungsprodukte des Leuchtgases enthalten schweflige Säure!) und versetzt 500 ccm des filtrierten Wassers mit einer überschüssigen Menge Jodjodkaliumlösung. Hierauf kocht man die dunkelbraune Lösung, bis sie farblos geworden ist, unter einem Abzug, der die Joddämpfe wegführt. In der Flüssigkeit ist nun die gesamte schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt, die man kunstgerecht nach S. 275 mit Chlorbaryum fällt und als Baryumsulfat wiegt. 1 mg $BaSO_4$ = 0,2744 mg SO_2. Zweckmäßig wird man solche Schneeuntersuchungen bald nach dem Fallen des Schnees, 48 Stunden später und womöglich eine Woche später wiederholen. Viele Kontrollbestimmungen, die an verschiedenen Orten entnommen sind, sind notwendig, da die Windrichtung das Resultat in sehr überraschender Weise beeinflussen kann. Einige Vergleichszahlen setze ich her:

Schnee (3 Tage alt)	aus dem bot. Garten in Würzburg	6,3 mg SO_2 pro kg
- -	aus dem Innern der Stadt	31,3 - - - -
- -	auf dem Hofe einer Sulfit-Zellulosefabrik	72,8 - - - -

Gewöhnlich rechnet man alle gefundene Schwefelsäure auf schweflige Säure, man kann aber auch in einem Teil des frischen Schmelzwassers die praeformierte Schwefelsäure, in einem anderen die praeformierte + der aus SO_2 entstehenden bestimmen.

H. Ost (Chem. Ind. 1900, 292), und in neuerer Zeit namentlich auch H. Wislicenus (s. u.) haben versucht sehr geringen SO_2-Gehalt der Luft dadurch nachzuweisen, daß sie Baumwollstoffproben (600 qcm) aufhängten, die mit Baryumhydroxyd oder Calciumhydroxyd getränkt waren. Diese Proben wurden dann nach Monaten auf schweflige Säure bezw. Schwefelsäure, unter Umständen auch auf Salzsäure oder Fluorwasserstoffsäure untersucht.

18. Schwefelwasserstoff.

Qualitativ kann man Schwefelwasserstoff durch das Aushängen von Bleipapierstreifen nachzuweisen suchen, die Nase ist aber empfindlicher als das Papier. Spuren von schwarzem Schwefelblei gehen auch mit der Zeit in farbloses Bleisulfat über.

Um minimale Schwefelwasserstoffmengen in der Luft nachzuweisen, kann man sich auch kolorimetrischer Methoden bedienen, indem man über ein mit Bleinitrat getränktes Fließpapierstreifchen von 5 cm Länge und 2 cm Breite, das man in den Anfang einer Glasröhre von 30 cm Länge und 12 mm Breite einschiebt, einen Luftstrom mit der Geschwindigkeit von 6 l in 30 Minuten leitet. Findet man beim Überleiten von 8 l nur

eine blaßgelblichbraune Färbung, so enthält die Luft etwa 1—2 Milliontel Volum Schwefelwasserstoff. Solche Luft riecht schon sehr widerwärtig. Eine kräftig gelbbraune Färbung bedeutet etwa 3 Milliontel, eine dunkelbraune 5, eine schwarzbraune 8. Die Methode ist namentlich dann zu empfehlen, wenn es sich um fortgesetzte Kontrolle von Fabrikbelästigungen handelt. (Lehmann, Arch. f. Hyg. **14** u. **30**.)

Größere H_2S-Mengen sind sehr gut jodometrisch quantitativ zu bestimmen (S. 135). Man titriert mit $^1/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung die Titerabnahme einer $^1/_{10}$ Normaljodlösung beim Durchleiten der H_2S-haltigen Luft; jedes Kubikzentimeter entspricht 1,7 mg H_2S.

14. Mercaptan.

Rubner hat einige Reaktionen auf diesen intensiv stinkenden, in den Darmgasen, beim Kochen von Gemüsen und in mancher Kanalluft in geringen Mengen auftretenden Körper angegeben. Als qualitative Proben empfiehlt er namentlich die grasgrüne Verfärbung, welche Stücke von porösem Ton zeigen, die mit Isatinschwefelsäure getränkt sind. Isatinschwefelsäure bereitet man einfach durch Lösung fein zerriebenen Isatins in konzentrierter Schwefelsäure. Rubner empfiehlt, das Gas durch Chlorcalcium zu trocknen und es dann durch Röhren zu leiten, die mit den befeuchteten Tonstückchen gefüllt sind. Dieselben werden erst grün, dann blaugrau. Eine quantitative Bestimmung in der Luft wird kaum Aussicht bieten. Rubner hat gezeigt, daß man durch Bleilösungen quantitative Resultate nur erhält, wenn man die Konzentrationsverhältnisse auf das sorgfältigste berücksichtigt. Vgl. Rubner, Archiv f. Hygiene, **19**, 156.

15. Schwefelkohlenstoff.

Der qualitative Nachweis ist durch den charakteristischen Geruch meist unschwer zu führen. Zur quantitativen Bestimmung empfehle ich nach eigner Erfahrung (K. B. Lehmann, Arch. f. Hyg. **20**) die Gastinesche Methode, den Schwefelkohlenstoff in einer starken Lösung von Kali in 96-prozentigem Alkohol zu binden. Der CS_2 geht dabei vollständig in xanthogensaures Kali über.

$$CS_2 + CH_3 - CH_2OH + KOH = \begin{matrix} OC_2H_5 \\ CS \\ SK \end{matrix}$$

Zur Bestimmung säuert man den Inhalt des Absorptionsgefäßes, das man mit Wasser und Alkohol zu gleichen Teilen auswäscht, mit etwas Essigsäure schwach an und setzt etwas Calciumkarbonat hinzu,

um die Flüssigkeit neutral zu machen. Jetzt fügt man Stärkelösung und etwa soviel Wasser, als man alkoholische Kalilauge verwendete, zu und läßt eine Jodlösung von 1,666 g im Liter solange zufließen, bis eben schwache Blaufärbung eintritt. 1 ccm Jodlösung entspricht 1 mg CS_2. Die Gleichung ist:

$$2\,CS\begin{cases}OC_2H_5\\SH\end{cases} + J_2 = \begin{matrix}S-CS-O-C_2H_5\\|\\S-CS-O-C_2H_5\end{matrix} + 2\,HJ.$$

Xanthogensäure + Jod = Xanthogenpersulfid + Jodwasserstoff

Anders verfährt Schmitz-Dumont (Ch. Ztg. **21**, 487 u. 510): Er leitet den Schwefelkohlenstoffdampf durch eine Mischung von 50 ccm 5-prozentige Silbernitratlösung + 5 ccm Anilin, die man auf 60° erwärmt hält. Es finden folgende Reaktionen statt:

$$CS_2 + 2\,C_6H_5NH_2 = CS(C_6H_5NH)_2 + H_2S$$
$$H_2S + Ag_2O = Ag_2S + H_2O$$
$$CS(C_6H_5NH)_2 + Ag_2O = CO(C_6H_5NH)_2 + Ag_2S$$

Das Schwefelsilber wird abfiltriert, mit Soda und Salpeter geschmolzen und die Schwefelsäure als Sulfat bestimmt.

16. Phosphorwasserstoff (PH_3).

Bei der außerordentlichen Giftigkeit des PH_3 werden stets nur Spuren in der Luft von Laboratorien und Fabrikräumen zu finden sein. Titriermethoden sind hier nicht anzuwenden. Am zweckmäßigsten leitet man nach den Untersuchungen, die Yokote in meinem Institut angestellt hat, möglichst große Luftmengen entweder durch Salpetersäure oder durch Bromwasser und bestimmt in diesen Flüssigkeiten die Phosphorsäure in üblicher Weise. Natürlich wird man, ehe man mit Molybdän fällt, das Brom verjagen. 1 mg $P_2O_5 = 0{,}48$ mg PH_3 (Arch. f. Hyg. **49**).

17. Arsenwasserstoff.

Arsenwasserstoff wird sich in der Luft durch seinen Knoblauchgeruch leicht verraten, selbst wenn quantitativ kaum bestimmbare Mengen vorhanden sind; ebenso verrät er sich beim Durchleiten durch eine Silberlösung, falls ein Schwefelwasserstoff- und Phosphorwasserstoffgehalt der Luft ausgeschlossen ist, durch eine Schwärzung.

Zur quantitativen Bestimmung wird folgendes Verfahren empfohlen. Saugt man Luft durch eine Silbernitratlösung — man wird natürlich

mehrere Vorlagen hintereinander einschalten — so geht folgende Umsetzung vor sich:

$$2\,AsH_3 + 12\,AgNO_3 + 3\,H_2O = As_2O_3 + 12\,HNO_3 + 12\,Ag.$$

Man fällt Silber und überschüssiges Silbernitrat mit Salzsäure und bestimmt im Filtrat das Arsen als MgO_7As_2.

18. Chlor und Brom.

Man leitet möglichst große Mengen Luft durch 15—20 ccm einer frisch bereiteten, farblosen 10%igen Jodkaliumlösung und schaltet dahinter eine Vorlage mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfat. Am Ende des Versuches ist die Jodkaliumlösung durch ausgeschiedenes Jod braun geworden, da ein Molekel Chlor oder Brom ein Molekel Jod in Freiheit setzt.

Man gießt den braunen Inhalt der Vorlage in ein Becherglas, spült mit Wasser nach und titriert den Jodgehalt durch Zusatz von $^1/_{10}$ resp. $^1/_{100}$ Natriumthiosulfatlösung. 1 ccm $^1/_{10}$ Natriumthiosulfat entspricht 7,996 mg Brom oder 3,545 mg Chlor.

Nun hat man noch die Menge Joddampf zu bestimmen, die aus der Jodkaliumvorlage in die Natriumthiosulfatvorlage hinübergetrieben wurde, indem man die Thiosulfatvorlage mit $^1/_{100}$ Jodlösung zurücktitriert. Die etwa gefundene Titerdifferenz subtrahiert man von der Abnahme der ersten Vorlage.

19. Jod.

Man verfährt genau wie beim Chlor und Brom, nur wird der Joddampf direkt von Jodkalium gebunden, ohne daß in demselben erst eine Umsetzung stattfindet. 1 ccm $^1/_{10}$ Natriumthiosulfat = 12,685 mg Jod.

20. Chlorwasserstoff.

Man absorbiert den Chlorwasserstoff aus der Luft in 5 oder 10%iger Natronlauge, die frei von Chlornatrium ist, oder deren Chlornatriumgehalt man vorher bestimmt hat. Man verwendet möglichst große Luftmengen 20—50 l zu dem Versuch und titriert das Chlor nach der Volhardschen Methode mit Rhodanammonium und Eisenalaun, nachdem man die Natronlauge mit chlorfreier Salpetersäure gesättigt hat. Näheres S. 141. Es ist auch möglich, die Natronlauge mit Salpetersäure unter Tüpfeln mit Lackmuspapier zu neutralisieren und dann nach Mohr zu titrieren, doch ziehe ich die Volhardsche Methode vor. So große Mengen Salzsäure, daß durch Acidimetrie der Gehalt genau bestimmt werden könnte, finden sich selten in der Luft.

21. Phosphortrichlorid.

Phosphortrichlorid zerfällt mit Wasser quantitativ in phosphorige Säure und Salzsäure. Man bestimmt in der Luft die letztere durch Durchsaugen durch Natronlauge und verfährt wie bei Salzsäure. Vgl. die Arbeit meines Schülers Butjagin (Arch. f. Hyg. **49**).

22. Fluorwasserstoff.

Nach Zellner (Chem.-Ztg. **19**, 1143) lassen sich etwas größere Fluorwasserstoffmengen in Kalilauge auffangen und nach Aufkochen mit Phenolphtalein als Indikator titrieren. Etwa entstandene Kieselfluorwasserstoffsäure verhält sich bei der Titrierung wie Flußsäure. Ohne Aufkochen bekommt man zu niedere Flußsäurezahlen.

Zu den schwierigsten Aufgaben gehört es, die Flußsäurespuren, welche sich in der Nähe chemischer Fabriken bemerkbar machen, (Aluminiumfabriken, die mit Fluoraluminium arbeiten) quantitativ zu ermitteln.

Prof. H. Wislicenus, der sich in neuerer Zeit besonders viel mit Fluorbestimmungen in Pflanzen beschäftigt hat, welche den Abgasen der Industrie ausgesetzt waren, hat auf die außerordentliche Schwierigkeit dieser Arbeiten hingewiesen, ohne bisher seine Methode zu publizieren, was er schon vor längerer Zeit in Aussicht stellte.

Einige Andeutungen siehe Zsch. angew. Chem. 1901, S. 705 u. 706.

23. Quecksilberdampf.

Quecksilberdampf läßt sich qualitativ dadurch in der Luft nachweisen, daß man echte Goldblättchen, echte Goldschlägerhäutchen an geeigneter Stelle auslegt und sich überzeugt, ob sie einen gräulichen Farbenton annehmen. Besser ist es, die trockene Luft nach Kunkel durch ein 2—3 mm weites und 25 cm langes, leicht geknietes Rohr zu leiten, in das man einige kleine Körnchen Jod gibt. Hinter dem Jod schlägt sich das Quecksilber sichtbar als rotes bis gelbrotes Jodquecksilber nieder, aus dessen Menge sich die Menge des Quecksilbers ungefähr schätzen läßt. Die Luft soll nicht rascher als 1 l in 8—10 Minuten durch die Röhre streichen.

Zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers läßt sich, wie Hilger und Raumer (Forschungsberichte über Lebensmittel **1**, 32) und Renk (Arb. d. Gesundheitsamts **5**, 113) zeigten, die Absorption in gewogenen Goldblattkölbchen und -Röhren verwenden.

Nach Kunkels Ermittelung scheidet sich aber auch bei seiner viel

bequemeren Versuchsanordnung das Quecksilber quantitativ ab und kann zu einer genauen Bestimmung verwendet werden. Man löst das Jodquecksilber in Jodkalium, filtriert von Jodbröckchen, die hineingelangt sind, ab und setzt zum Filtrat soviel Natronlauge, daß etwaiges freies Jod gebunden ist. Man kann nun das Quecksilber kolorimetrisch als schwarzes Schwefelquecksilber bestimmen, indem man Vergleichsproben von alkalisch gemachter Sublimatlösung ebenso wie die zu prüfende Lösung mit verdünntem Schwefelammonium versetzt, oder man fällt das Quecksilber durch Elektrolyse und wiegt es. Vergleiche Kunkel und Fessel. (Verhandl. der phys.- med. Gesellsch. in Würzburg **32**, S 1). — 1 cbm Luft kann bei 0° etwa 2, bei 10° 6, bei 20° 14, bei 30° 31 mg Quecksilberdampf enthalten.

24. Kohlenoxyd.

Das Kohlenoxyd kommt in der Luft geschlossener Räume vor, entweder als Produkt unvollkommener Verbrennung von Heizmaterial bei schlechter Konstruktion oder nachlässiger Bedienung von Heizvorrichtungen, oder bei Ausströmungen von Leuchtgas, das gewöhnlich 5—10 Proz. Kohlenoxyd enthält. Wassergas und verwandte Produkte enthalten bis 30 Proz. Kohlenoxyd.

Qualitativer Nachweis. Kleine Mengen des Gases können, vorausgesetzt, daß weder Schwefelwasserstoff noch Ammoniak gegenwärtig ist, durch Palladiumchlorür ($PdCl_2$) erkannt werden (Fodor). Man tränkt schmale Streifen von Filtrierpapier mit einer Lösung des Chlorürs (0,2 mg : 1 ccm Wasser) und trocknet dieselben. Einen solchen Streifen hängt man befeuchtet in eine Flasche, welche etwas Wasser enthält und in welche man 10 l der zu untersuchenden Luft eingeblasen hatte. Die Flasche wird verkorkt und stehen gelassen. 0,5 ‰ Kohlenoxyd in der Luft bewirken schon nach einigen Minuten die Bildung eines schwarzen glänzenden Häutchens an der Oberfläche des Papiers; bei 0,1 ‰ entsteht dasselbe nach 2—4 Stunden, bei noch geringeren Quantitäten läßt die Reaktion bedeutend länger auf sich warten. Fehlerfrei ist die Methode nicht, da auch Acetylen und andere Kohlenwasserstoffe ähnlich reagieren können.

Sicherer ist es, wenn man das Kohlenoxyd an Blut[1]) bindet und es dann im Blute entweder auf spektroskopischem oder chemischem Wege nachweist. Das Kohlenoxyd wird leicht vom Blute absorbiert, auch wenn es nur in sehr geringen Mengen vorhanden ist. Es verdrängt

[1]) Es gelingt zwar einigermaßen durch Schütteln mit Blut einem Luftvolum einen kleinen Kohlenoxydvorrat zu entziehen; ganz unmöglich ist es aber, das Kohlenoxyd aus einem Luftstrom zu absorbieren, den man durch Blut leitet.

den im Oxyhämoglobin des Blutes enthaltenen Sauerstoff, setzt sich an seine Stelle nnd bildet Kohlenoxydhämoglobin.

Spektroskopischer Nachweis. Auf Grund der von Hoppe-Seyler[1]) entdeckten Verschiedenheit im spektroskopischen Verhalten des Oxyhämoglobins und des Kohlenoxydhämoglobins schlug Vogel[2]) eine Methode zum Nachweis des Kohlenoxyds vor, welche am besten folgendermaßen ausgeführt wird: 10 ccm frisches, defibriniertes Blut werden mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt und in eine Flasche von 6—10 l Inhalt gegossen, welche man mittels eines Blasebalges, wie bei der Kohlensäurebestimmung, mit der zu untersuchenden Luft gefüllt hat. Man verschließt dann die Flasche mit einer Kautschukkappe und schüttelt vorsichtig während einer halben Stunde von Zeit zu Zeit um, damit möglichst viel Kohlenoxyd vom Blute absorbiert werde. Das Blut bekommt hierbei eine himbeerfarbene Nüance, die sehr charakteristisch und leicht zu erkennen ist, wenn man sie mit der Farbe einer Kontrollprobe des ursprünglichen Blutes vergleicht.

Zur spektroskopischen Untersuchung verdünnt man 10 Tropfen sowohl von normalem, als auch von dem mit Kohlenoxydluft geschüttelten Blut auf etwa 20 ccm und bringt es vor den Spalt eines Spektralapparates (Taschenspektroskope sind für diesen Zweck sehr brauchbar). Das Kohlenoxydhämoglobin zeigt nun ein spektroskopisches Verhalten, das von demjenigen des Oxyhämoglobins verschieden ist; Oxyhämoglobin, also normales Blut, zeigt in Gelb und Grün, somit zwischen den Fraunhoferschen Linien D und E, zwei Absorptionsstreifen mit scharfen Rändern. Bei Kohlenoxydhämoglobin treten diese Streifen zwar ebenfalls auf, sie liegen jedoch näher beisammen und besitzen verwaschene Ränder. Sehr deutlich wird nun aber der Unterschied zwischen Oxyhämoglobin und Kohlenoxydhämoglobin, wenn man beide Blutproben mit Reduktionsmitteln — mit Schwefelammonium oder Stokesscher Flüssigkeit (weinsaures Eisenoxydulammoniak) behandelt[3]). Man braucht hierzu nur ein paar Tropfen des Reduktionsmittels. Oxyhämoglobin wird dadurch sofort zu Hämoglobin reduziert, nicht aber das beständigere Kohlenoxydhämoglobin. Es zeigt nun das Hämoglobin nur mehr ein breites, stark verwaschenes Absorptionsband, das nicht nur das Intervall zwischen den beiden Streifen des unveränderten O-Hämoglobins ein-

[1]) Zentralbl. f. d. med. Wissensch. 1865, No. 4.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, S. 794 u. 1878, S. 235.

[3]) Zur Darstellung der Stokesschen Flüssigkeit löst man etwas Ferrosulfat (Eisenvitriol) in Wasser, setzt feste Weinsäure bis zum Entstehen eines starken Niederschlages hinzu und löst dann denselben durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak zu einer schwarzgrünen Flüssigkeit, die wohlverschlossen aufzubewahren ist.

nimmt, sondern sich nach und nach rechts und links hin ausdehnt, immerhin aber die Fraunhoferschen Linien D und E freiläßt; das CO-Hämoglobin dagegen zeigt auch nach dem Zusatze des Reduktionsmittels die beiden verwaschenen Streifen in beinahe unveränderter Gestalt. Nach Vogel läßt sich auf diese Weise noch ein Kohlenoxydgehalt der Luft von 2,5 ‰ nachweisen. Diese einfache Methode ist sehr brauchbar, um Kohlenoxyd im Blute eines Menschen oder Tieres nachzuweisen, die an Kohlendunst- oder Leuchtgasvergiftung gestorben sind, oder nur lange in CO-haltigen Räumen geweilt haben. Auch der Kohlenoxydnachweis im Zigarrenrauch gelingt so leicht, wenn man durch eine Flasche von 200 ccm eine Zeitlang Rauch bläst.

Da das Blut niemals ganz mit Kohlenoxyd gesättigt ist und stets noch Sauerstoffhämoglobin daneben vorhanden ist, so entsteht meist, während die Kohlenoxydhämoglobinstreifen bestehen bleiben, eine mehr oder weniger starke Trübung des Bildes dadurch, daß sich der Streifen des reduzierten Hämoglobins mehr oder weniger stark darüber legt. Aus dem Verhältnis der Intensität der Streifen des Kohlenoxydhämoglobins und des reduzierten Hämoglobins läßt sich bei etwas Übung ein Urteil über die Sättigung des Blutes mit Kohlenoxyd abgeben (Uffelmann, Arch. f. Hyg. II, 207. 1884). Weiter hat Uffelmann gezeigt, daß die Untersuchung an Schärfe dadurch gewinnt, daß man dem mit Ammoniumsulfid versetzten Blute noch etwas 10-prozentige Natronlauge zufügt. Auch jetzt bleibt CO-Hämoglobin und sein Spektrum bestehen, während das reduzierte Hämoglobin durch die Natronlauge in Hämochromogen verwandelt wird. Dieses zeigt einen scharfen dunklen Absorptionsstrich zwischen D und E (näher an D) und ein verwaschenes Band auf E. Ist das Blut nur teilweise mit CO gesättigt, so entsteht Hämochromogen neben CO-Hämoglobin. Uffelmann hat durch sorgfältige Spektralbeobachtung bis 0,33 ‰ CO nachweisen können.

Dem spektroskopischen Nachweis macht heute starke Konkurrenz die von Kunkel und Welzel angegebene Methode, welche mit bloßem Auge die Farbenänderung von kohlenoxydhaltigem und kohlenoxydfreiem Blute unter Verwendung gewisser eiweißfällender Reagentien vergleicht.

Man absorbiert in einem Luftvolumen von ca. 10 l durch 20 ccm einer 20-prozentigen Blutlösung das Kohlenoxyd wie oben und versetzt nun dieses Blut sowohl wie eine Kontrollösung mit verschiedenen Eiweißfällungsmitteln. Es entstehen hierbei verschieden gefärbte Niederschläge; bei beiden Lösungen sind diese rötlich, doch im Kohlenoxydblute mehr gegen das Weißlich-bläuliche, in der Kontrollprobe gegen das Gelbe oder Braune hin (bei geringem CO-Gehalte).

Als beste Reaktionen empfielt Welzel die beiden folgenden:

1. Zu 5 ccm der Blutlösung setzt man 15 ccm 1-prozentige Tanninlösung und schüttelt um. Der hierbei entstehende Niederschlag setzt sich langsam ab; nach 1—2 Stunden ist die schon anfangs auftretende Farbendifferenz deutlich, noch ausgesprochener nach 24—48 Stunden. Nach dieser Zeit ist in kohlenoxydhaltigem Blute ein bräunlich-roter, in gewöhnlichem Blute ein graubrauner Niederschlag zu sehen. Der Farbenunterschied hält sich im gut verschlossenen Glase bis 9 Monate lang und kann sehr gut vor Gericht vorgezeigt werden.

2. Zu 10 ccm der Blutlösung fügt man 5 ccm 20-prozentiger Ferrocyankaliumlösung und 1 ccm Essigsäure (1 Vol. Eisessig + 2 Vol. Wasser). Sehr bald wird der Niederschlag im kohlenoxydhaltigen Blute rotbraun, im gewöhnlichen Blute graubraun. Der Farbenunterschied vermindert sich schon nach $^1/_2$ Stunde, nach 2—6 Tagen verschwindet er. — Welzel hat nach beiden Verfahren noch 0,023‰ Kohlenoxyd in der Luft nachgewiesen.

Es soll noch erwähnt werden, daß man für alle diese Proben, anstatt die Blutlösung mit der verdächtigen Luft in einer Flasche zu schütteln, geeignete Tiere (Kaninchen, Vögel) in den Raum, dessen Luft zu untersuchen ist, bringen und sodann im Blute dieser Tiere das Kohlenoxyd nachweisen kann.

Eine größere Empfindlichkeit als dieses Verfahren besitzt kein anderes, auch die umständliche Methode von Fodor leistet nicht mehr. Doch mag dieselbe nebenbei ausgeführt werden, da sie auf ein anderes Prinzip (Palladiumchlorürverfärbung) gegründet ist. Fodors Methode ist folgende. Man bringt (Deutsch. Viertelj. f. öff. Gesundheitspflege **12**, 1880, S. 377) die durch Schütteln mit der verdächtigen Luft CO-haltig gemachte Blutlösung in einen Kolben mit doppelt durchbohrtem Kork, der in ein kochendes Wasserbad zu stehen kommt. Auf der einen Seite ist der Kolben mit einem Palladiumchlorür enthaltenden Absorptionsapparate durch eine Glasröhre verbunden, die in die Blutlösung eintaucht; auf der andern Seite reihen sich an den Kolben mehrere Absorptionsapparate an, von denen der erste mit Schwefelsäure, der zweite mit Bleiacetat, der dritte und vierte mit Palladiumchlorür beschickt sind. Durch die ganze Vorrichtung wird mit Hilfe eines Aspirators ein sehr langsamer Luftstrom hindurchgezogen. In der Vorlage soll etwa in der Luft enthaltenes Kohlenoxyd oder andere Palladiumchlorür reduzierende Stoffe zurückgehalten werden; aus dem kochenden Blute nimmt der Luftstrom verschiedene Gase auf, unter anderem Ammoniak und Schwefelwasserstoff, welche, da sie die Reaktion stören würden, von der Schwefelsäure, bezw. dem Bleiacetat zurückgehalten werden; dem Palladiumchlorür gibt die Luft das mitgerissene Kohlenoxyd ab, welches ungehindert die beiden ersten Absorptionsapparate passiert hat. Das Erwärmen des

Blutes und das Durchleiten von Luft muß mindestens eine halbe Stunde lang fortgesetzt werden.

Kohlenoxyd scheidet aus Palladiumchlorürlösung schwarzes metallisches Palladium, oft als Häutchen ab:

$$PdCl_2 + CO + H_2O = Pd + 2HCl + CO_2.$$

Nach Fodor kann man durch dieses Verfahren noch 0,2‰ Kohlenoxyd in der Luft erkennen. Nach Klepzoff[1]), der gefunden hat, daß bei der von Fodor vorgeschlagenen Anordnung des Versuches ein wesentlicher Teil des aus dem Blute ausgetriebenen Kohlenoxydes mit den Luftblasen durch die Palladiumchlorürlösung hindurchtritt und auf diese Weise verloren geht, kann die Probe noch weit empfindlicher gemacht werden, wenn man die Absorptionsapparate mit dem Palladiumchlorür durch eine hermetisch verschlossene Reihe von Trichtern ersetzt, in denen sich mit Palladiumchlorürlösung getränkte Filter befinden.

Quantitative Bestimmungen des Kohlenoxyds in der Luft sind bisher nur selten ausgeführt worden. Pontag[2]) hat kürzlich unter Anlehnung an ältere Vorschläge von Fodor eine Methode angegeben, um im Tabakrauch quantitativ die relativ großen Kohlenoxydmengen zu bestimmen. Sie besteht in folgendem: Die zu untersuchende Luft wird in einem Kolben gesammelt, auf den Kolben ein doppelt durchbohrter Pfropf aufgesetzt und nun durch denselben ein Luftstrom gesaugt, der eine 2‰-ige Palladiumchlorürlösung passiert hat. Die aus dem Kolben angesaugte Luft geht erst durch ein Kölbchen mit rauchender Schwefelsäure, welche Kohlenwasserstoffe absorbieren soll, dann durch ein Kölbchen mit Kalilauge, um die Dämpfe der Schwefelsäure aufzufangen, und hierauf durch 4 hintereinander eingeschaltete Kölbchen mit 2‰-igem Palladiumchlorür. Man saugt mindestens das fünffache der Luftmenge des Kolbens durch. Das erste Kölbchen wird durch ausgeschiedenes Palladium am stärksten, das zweite schwach, das dritte spurweise, das vierte garnicht getrübt. Das metallische Palladium wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, geglüht und gewogen. 1 mg Palladium = 0,263 mg Kohlenoxyd. 1 ccm Kohlenoxyd wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 1,247 mg.

Welischkowsky (Arch. f. Hygiene I, S. 227) hat mit der von Fodor vorgeschlagenen jodometrischen Palladiumbestimmung gute Erfolge gehabt. Er filtrierte das Palladiumchlorür von dem ausgeschiedenen Palladium ab und setzte zu der erhitzten Palladiumchlorürlösung solange Jodkaliumlösung (3,118 g KJ pro 1 Liter, so daß 1 ccm = 1 mg Palladium),

---

[1]) Arb. d. hyg. Laboratoriums d. Univ. in Moskau (russ.), I, 1886, S. 1 ff.

[2]) Zsch. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1903, 673.

bis nach Abwarten, Aufkochen und erneutem tropfenweisen Palladiumchlorürzusatz kein Niederschlag von PdJ_2 mehr entsteht. Reaktion:

$$PdCl_2 + 2\,KJ = PdJ_2 + 2\,KCl.$$

Mit Geduld und Sorgfalt ausgeführt, ist die Methode nach Welischkowsky recht gut.

Die neueren Methoden zur Bestimmung von kleinen Kohlenoxydmengen hat neuestens Spitta (Arch. f. Hyg. **46**) kritisch zusammengestellt und namentlich die von Nicloux und Gautier unabhängig voneinander publizierten Methoden der Bestimmung des Kohlenoxyds durch Jodsäure diskutiert. Beide Methoden sind auf die Reaktion gegründet:

$$J_2O_5 + 5\,CO = J_2 + 5\,CO_2.$$

Nicloux leitet das zu untersuchende Gas durch eine U-förmige Röhre, welche Kalihydrat in kleinen Stücken enthält, dann durch eine ebensolche mit Schwefelsäurebimsstein, schließlich in ein U-förmiges Rohr, welches Jodsäureanhydrid enthält und das im Ölbad auf 150° gehalten wird. Dann folgt eine Absorptionsröhre mit 10 ccm Natronlauge. Die Luft streicht in einem langsamen Strom (höchstens 10 ccm pro Minute) durch die Flüssigkeit. Der frei werdende Joddampf wird in Natronlauge absorbiert, aus derselben mit einigen Zentigramm Natriumnitrit und etwas Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und von Schwefelkohlenstoff oder Chloroform aufgenommen. Man vergleicht den Farbenton mit dem von Kontrollproben, in denen eine Jodkaliumlösung mit 0,1 mg Jod pro ccm in verschiedenen Mengen durch Nitrit und Schwefelsäure zersetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt wurde. 127 Gewichtsteile Jod entsprechen 70 Gewichtsteilen Kohlenoxyd oder 1 ccm $^1/_{100}$ N.-Jodlösung gleich 0,7 mg Kohlenoxyd.

Kinnicutt und Sanford finden die Resultate besser, wenn sie direkt das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{100}$ Natriumthiosulfatlösung titrieren, was ja natürlich nahe liegt.

Die Gautiersche Methode bestimmt nicht das Jod, sondern die gebildete Kohlensäure, die schließlich durch Säuren aus dem Karbonat ausgetrieben und gemessen wird. Natürlich setzt die Methode voraus, daß man den Kohlensäuregehalt der verwendeten Kalilauge sehr genau kennt. Die Gautiersche Anordnung ist etwas umständlicher als die von Nicloux. Der schwerste Einwand gegen die Methode ist, daß nach Gautier zwar Wasserstoff, Methan und die aromatischen Kohlenwasserstoffe nicht auf die Jodsäure wirken, dagegen wird diese von Äthylen und Acetylen teilweise reduziert. Die dadurch entstandenen Fehler lassen sich zwar durch sehr umständliche Methoden, die Gautier ausgebildet hat, umgehen, doch wird niemand ohne Not dieselben ausführen, da die subtilsten Manipulationen und Rechnungen dafür notwendig sind.

Ein weiterer Hauptnachteil, den Spitta hervorhebt, ist die außerordentlich geringe Luftmenge, die man zu den Versuchen verwenden kann. Mehr wie 600 bis höchstens 1500 ccm dürfen pro Stunde nicht den Apparat passieren. Die Versuche, das Kohlenoxyd durch Palladiumasbest nach Cl. Winkler zu verbrennen, ergeben kein gutes Resultat. Entweder man muß äußerst langsam arbeiten, oder man bekommt unvollständige Resultate. Es ist also auch diese Methode nur bei größerem Gehalt und kleineren Luftmengen wirklich durchführbar.

Spitta hat deswegen (l. c.) ein neues Prinzip in die Methode eingeführt, bei der er das Kohlenoxyd in einem größeren, in eine Flasche eingeschlossenen Luftvolum durch eingeführte Elektroden aus mit Palladium überzogenem Silberblech zu Kohlensäure oxydiert.

Auf die nähere Einrichtung des Apparats, der dem Erfinder genaue Kohlenoxydbestimmungen bis auf 0,1 ‰ gestattet hat, kann hier nicht eingegangen werden, da eine Menge Einzelheiten zu berücksichtigen sind, die nur im Original mit der nötigen Ausführlichkeit mitgeteilt werden können. Die Flasche darf keine Spuren von anderem organischen Material, Kautschuk etc., enthalten. Es ist eine Temperatur des Palladiums von 150 bis 160° einzuhalten. Bei höheren Temperaturen, 180—200°, oxydieren sich nämlich auch andere Substanzen, wie Äthan, Äther, Benzin, Benzol und über 250° auch Acetylen, Äthylen nicht unter 300°. Um gute Resultate zu erzielen, muß man dem Flascheninhalt zirka 20 ccm reinen Wasserstoff zusetzen. Die Verbrennung des Kohlenoxyds dauert etwa $1^1/_2$ Stunden. Die gebildete Kohlensäure wird nachher nach Pettenkofer bestimmt. In einer genau ebensolchen Flasche, die mit der gleichen Luft gefüllt ist, wird eine Kontrollkohlensäurebestimmung ausgeführt und durch Differenz die Kohlensäure ermittelt, die aus dem Kohlenoxyd entstanden ist. Man sieht, auch diese Methode erheischt Apparate und Übung. Spitta hat nach der Methode in einem geschlossenen Raum, in dem ein Auerbrenner $2^1/_2$ Stunden brannte, 0,068 ‰ Kohlenoxyd gefunden, entsprechend 142 ccm Kohlenoxyd. Eine Petroleumlampe lieferte kaum nachweisbare Spuren von Kohlenoxyd. 2 Zigarren gaben in dem gleichen Versuchskasten einen Gehalt von 0,132 ‰ Kohlenoxyd, was für eine Zigarre 421 ccm bedeutete.

Schließlich erwähne ich noch zwei besondere, auf einem ganz anderen Prinzip beruhende quantitative Methoden, über die ich keine Erfahrung besitze.

Clowes (Chem. News **74**, 188; Zsch. analyt. Chem. 1897, 336) empfiehlt zur Bestimmung von brennbaren Gasen, insbesondere Acetylen und Kohlenoxyd, die Veränderung einer Wasserstoffflamme in solcher Luft. Läßt man eine 10 mm hohe Wasserstoffflamme in unreiner Luft brennen, so zeigt sie:

bei 0,25 Proz. Acetylen eine fahl bläuliche „Haube“ von 17 mm
0,50 Proz. 19 mm
1,00 Proz. 28 mm
2,00 Proz. 48 mm.

Ein Kohlenoxydgehalt von 0,25 Proz. erzeugt an einer 10 mm hohen Flamme eine 13 mm hohe Haube.

Ein ähnliches Verfahren scheint Gréhant (Compt. rend. 123, 1013) anzuwenden. Er schlägt vor, den CO-Gehalt der Luft im Grisoumeter zu bestimmen.

25. Cyan und Cyanwasserstoff.

Natronlauge nimmt aus der Luft sowohl Cyanwasserstoff als auch Cyan auf. Doch bildet sich nur aus Cyanwasserstoff Cyankalium. Es treten dabei die Reaktionen auf:

$$2\,CN + 2\,KOH = KCN + KCNO + H_2O$$
$$2\,HCN + KOH = KCN + H_2O.$$

Titrierbare Mengen von Blausäure werden sich äußerst selten in der Luft finden; sie werden nach meinen Versuchen quantitativ von Natronlauge absorbiert. Die Bestimmung der absorbierten Mengen ist leicht sowohl mit Silbernitrat als mit Jod auszuführen. Für die erstere säuert man unter Zusatz von einer Spur Luteol schwach mit Schwefelsäure an, fügt dann eine Messerspitze Kreide, einige Tropfen Kaliummonochromat und dann Silberlösung hinzu, bis eine bräunliche Verfärbung eintritt. 1 ccm $^1/_{10}$ Normalsilbernitrat = 2,705 mg HCN.

Die jodometrische Bestimmung verläuft einfach nach der Gleichung: $KCN + I_2 = CNI + KI$.

Zur Titrierung ist die Herstellung einer neutralen Reaktion notwendig, die sich durch Ansäuerung mit Schwefelsäure und Zusatz von Kreide ebenfalls bequem herstellen läßt. Man setzt Jod zu, bis ein zugefügter Tropfen Stärke einen Jodüberschuß erzeugt. 1 ccm $^1/_{100}$ Normaljodlösung = 1,3502 mg HCN.

Hat man, wie dies in der Regel der Fall ist, Cyangas ohne Cyanwasserstoffsäure zu untersuchen, so verfährt man ganz, wie eben geschildert. Es bedeutet dann 1 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung 5,2 mg Cyangas.

26. Kohlenwasserstoffe: Methan, Äthylen, Acetylen, Benzin, Benzol.

Über die Bestimmung größerer Mengen vergl. Leuchtgas (im 2. Bande).

Geringe Mengen kohlenstoffreicher Verbindungen, wie die oben genannten, hat man häufig dadurch in der Luft zu bestimmen versucht,

daß man möglichst große Volumina (5—10 Liter) erst durch starke Kalilauge von Kohlensäure befreite, dann durch Barytwasser leitete, um die Abwesenheit von Kohlensäure zu zeigen und nun durch ein Verbrennungsrohr saugte, das mit glühendem Kupferoxyd gefüllt ist. Alle kohlenstoffhaltigen Gase verbrennen dabei zu Kohlensäure, die man in Barytwasser auffängt und titrimetrisch bestimmt. Natürlich wird es oft Schwierigkeiten machen, die erhaltene Kohlensäure auf eine bestimmte Verbindung umzurechnen, weil wir die verunreinigenden Gase nicht kennen. — Einübung auf die Methodik mit Luft von bekanntem Kohlenwasserstoffgehalt ist empfehlenswert.

Auch das von Spitta (S. 941) für Kohlenoxyd angegebene Verfahren (Oxydation durch erhitztes Palladium) läßt sich für Kohlenwasserstoffe anwenden, nur muß man die Erhitzungstemperatur höher wählen als für Kohlenoxyd.

Benzol und Äthylen werden von rauchender Schwefelsäure absorbiert. (Näheres über diese Verhältnisse s. im 2. Bande unter „Leuchtgas".)

Von speziellen Methoden für die einzelnen Kohlenwasserstoffe sind wenige bekannt, wenn es sich um sehr kleine Mengen handelt.

Eine qualitative Acetylenreaktion hat L. Ilosvay (Ber. d. deutch. chem. Ges. **32**, 2697) angegeben. Man löst in wenig Wasser 1 g krystallisierten Kupfervitriol, fügt 4 ccm 20-proz. Ammoniaklösung und 3 g Hydroxylaminchlorhydrat hinzu und füllt auf 50 ccm auf. Die jetzt das Kupfer als Cupro-Verbindung enthaltende Lösung hält sich einige Tage. Man verwendet sie, indem man über einen mit dem Reagens getränkten Baumwoll- oder Glaswollpfropf das Gas leitet oder auch das Gas mit einigen ccm Reagens schüttelt. Rosafärbung bis roter Niederschlag bedeutet Acetylengehalt.

Eine quantitative Acetylenbestimmung ist bei Abwesenheit von Schwefelwasserstoff und nach Wegnahme der Kohlensäure durch Natronlauge nicht allzu schwierig. Beim Durchleiten durch ammoniakalische Silberlösung fällt Acetylensilber ($C_2H_2Ag_2O$), das man abfiltriert und als Chlorsilber wiegt, oder man absorbiert das Acetylen in einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung, filtriert das Acetylenkupfer ($C_2H_2Cu_2O$) ab, wäscht mit verdünntem Ammoniak den Niederschlag, bis das Filtrat kein Kupfer mehr enthält. Das Acetylenkupfer löst man in Salzsäure und bestimmt nun das Kupfer jodometrisch oder bei sehr kleinen Mengen allenfalls kolorimetrisch. (Kohlenoxyd wird auch von Kupferchlorür gebunden, erzeugt aber keinen Niederschlag.)

4,89 mg Cu = 1 mg Acetylen.
8,3 mg Ag = 1 mg Acetylen.

Benzol ist qualitativ und bei größeren Mengen auch quantitativ nach Harbeck und Lunge (Zsch. anorgan. Chem. **16**, 26) zu bestimmen,

indem man die Luft langsam durch ein 15 Kugelrohr leitet, das mit einem Gemisch von gleichen Gewichtsteilen konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure gefüllt ist. Das Benzol wird dabei zu Dinitrobenzol, das sich durch seinen Geruch verrät und aus dem neutralisierten Rohrinhalt mit Äther ausgezogen werden kann. (Näheres in Bd. II unter „Leuchtgas".)

27. Ätherdampf.

Ätherdampf läßt sich aus einem abgeschlossenen Luftvolum quantitativ durch Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,84 in ca. 30 Minuten absorbieren und somit volumetrisch bestimmen (A. J. Kunkel und Horwitz). Vergl. Horwitz, Dissert. medic., Würzburg 1900.

Bei 10° ist die Tension des Ätherdampfs 286 mm, gesättigte Luft enthält 38,1 Volum-Prozent.

Bei 20° ist die Tension des Ätherdampfs 435 mm, gesättigte Luft enthält 58 Volum-Prozent.

Bei 30° ist die Tension des Ätherdampfs 637 mm, gesättigte Luft enthält 84,9 Volum-Prozent.

28. Stickstoff- und schwefelhaltige organische Körper.

Für solche Substanzen, für die man keine spezielle Methode kennt, mag, wenn wenigstens ein Absorptionsmittel zur Verfügung steht (Säure, Lauge, Jodlösung, Eiswasser, Paraffinöl), eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl oder eine Schwefelbestimmung als Schwefelsäure zum Ziel führen.

29. Organische Substanzen.

Von hygienischer Seite hat man (Uffelmann Arch. f. Hyg. 8, S. 262) vorgeschlagen, ähnlich, wie man im Wasser organische Substanzen durch ihre Reduktionswirkung auf saure Permanganatlösung bestimmt, auch bei der Luft zu verfahren. Ich stehe diesem Verfahren etwas skeptisch gegenüber, da die Wirkung der einzelnen Gase auf Permanganat gar nicht bekannt ist, ich gebe aber zu, daß man bei streng gleichmäßigem Arbeiten immerhin Vergleichswerte erhalten kann, die bei gewissen Spezialfragen brauchbar sein können.

Da die Vollständigkeit der Oxydation der organischen Substanzen durch Kaliumpermanganat abhängt von der mehr oder weniger innigen Berührung der Luft mit der Lösung, von der Zeitdauer der Berührung und von der Temperatur, bei welcher die Oxydation vor sich geht, so muß dafür gesorgt werden, daß die Luft in möglichst fein verteiltem Zustande durch die Kaliumpermanganatlösung hindurchtrete und mög-

lichst lange mit derselben in Berührung bleibe. Dies wird ermöglicht durch die von Archarow[1]) angegebenen Eprouvetten, in denen, wenn sie mit je 10 ccm Chamäleonlösung beschickt werden, die Flüssigkeitsschicht ungefähr 13 cm hoch ist, und in welchen das untere Ende der luftzuführenden, bis fast zum Boden der Eprouvette reichenden Glasröhre derart gestaltet ist, daß die Luft in Form feinster, hanf- oder senfkorngroßer Bläschen die Kaliumpermanganatlösung durchbricht. Man läßt die Luft der Reihe nach durch drei solcher Eprouvetten hindurchtreten und stellt die letzteren während des Versuches in ein Wasserbad, dessen Temperatur behufs Begünstigung der Oxydation auf einer gewissen Höhe (40—45° C) gehalten wird. Um den Staub der durchgeleiteten Luft zurückzuhalten, wird auf die die Luft zuführende Röhre der ersten Eprouvette eine eingeschliffene, sich allmählich erweiternde Glasröhre aufgesetzt, welche reinste, mit sehr verdünnter Kaliumpermanganatlösung gekochte und mit destilliertem Wasser gewaschene Glaswolle enthält.

Die notwendigen Lösungen sind folgende: 1. eine Oxalsäurelösung, die 0,7875 g umkrystallisierter und getrockneter Oxalsäure in 1 l Wasser enthält, so daß 10 ccm der Lösung 1 mg Sauerstoff zur Oxydation verbrauchen (s. bei Wasseranalyse); 2. eine Lösung von Kaliumpermanganat, die 0,395 g krystallisierter Substanz in 500 ccm destilliertem Wasser enthält. Von beiden Lösungen werden für den Versuch je 5 ccm mit Wasser auf 250 ccm verdünnt, da bei stärkerer Konzentration der Lösungen jeder bei der Titrierung überschüssig zugesetzte oder verlorene Tropfen das Resultat erheblich beeinflußt.

Die Chamäleonlösung wird mit 2,5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) angesäuert, gekocht und nach dem Abkühlen in die Eprouvetten eingegossen. Der Titer der Chamäleonlösung muß bei jedem Versuch neu festgestellt werden.

Die Titrierung der Flüssigkeiten nach dem Versuche geschieht in folgender Weise: die Kaliumpermanganatlösung wird aus den Eprouvetten in eine Porzellanschale gegossen, davon 10 ccm (also der dritte Teil) in ein Kölbchen hinübergeführt, nach Hinzufügung von drei Tropfen Schwefelsäure (1 : 3) bis zum Sieden erwärmt, mit derjenigen Menge der Oxalsäurelösung versetzt, welche 10 ccm Kaliumpermanganatlösung entsprach, wiederum gekocht, und zwar genau 2 Minuten, und darauf schnell mit Chamäleonlösung bis zur eben bemerkbaren Rotfärbung titriert. Auf dieselbe Weise wird auch die Titrierung der Kontrollflüssigkeit ausgeführt. Bei der Berechnung wird die in der Kontrolleprouvette verbrauchte Menge von Kaliumpermanganat von der auf den

[1]) Archiv f. Hygiene **18**, S. 229.

Inhalt der Versuchseprouvetten verwendeten abgezogen (die Details der Berechnung siehe bei der Bestimmung der organischen Substanzen im Wasser, S. 779). Das Resultat der Untersuchung wird durch die Menge des zur Oxydation der organischen Substanzen nötigen Sauerstoffs ausgedrückt.

Es scheint, nach Erismann u. Archarow, daß man auf diese Weise den Unterschied im Gehalte der Luft an organischen Substanzen für verschiedene Räume konstatieren kann, wenn dieser Unterschied mindestens 25 Proz. beträgt.

30. Untersuchung der Luft auf Staub.

Quantitative und qualitative Staubuntersuchungen können im technischen, namentlich aber im hygienischen Interesse veranlaßt sein. Selten nur werden derartige Untersuchungen im Freien vorzunehmen sein. Die Luft im Freien ist auch ihres sehr geringen Staubgehaltes wegen nur schwer quantitativ zu analysieren. Mengen von 1 mg in 1 cbm der freien Luft gelten schon für groß und in 100—200 l wird man nur ausnahmsweise deutlich wägbare Mengen erhalten.

Ich habe deshalb vor längerer Zeit Herrn Dr. Arens veranlaßt, eine andere Methode auszubilden, welche wenigstens Vergleichswerte über die Belästigung durch den Staubgehalt der Luft zu ermitteln gestattet. Arens stülpte Bechergläser von 400 qcm Mantelfläche über ein Brettchen, das in Kopfhöhe auf einem Stabe befestigt war. Das Becherglas war mit Schweinefett bestrichen, so daß alle Staubteilchen, die in der Versuchszeit auf seine Oberfläche fielen, anklebten. Nach bestimmten Zeiten, $^1/_4$—1—3 Stunden je nach Staubgehalt und Bewegung der Luft, wurde das Schweinefett mit Äther gelöst und durch ein gewogenes Filter filtriert. Nach Extraktion des Filters mit Äther wurde durch seine Gewichtszunahme die auf demselben zurückgebliebene Staubmenge bestimmt. Es wird so die Staubmenge ermittelt, welche einem Menschen in einer gewissen Zeit ins Gesicht fliegen würde. Man bekommt nach dieser Methode wägbare Staubmengen, wo die Untersuchung von einigen hundert Liter Luft versagt. (Arens, Arch. f. Hygiene 21.)

Sind größere Staubmengen, also namentlich in geschlossenen Räumen, zu bestimmen, so filtriert man gemessene Luftmengen (nicht unter 100 l) durch kleine, leichte, mit Wattepfropf verschlossene, am andern Ende spitz ausgezogene Glasröhrchen von etwa 1—$1^1/_2$ cm Querschnitt.

Hat man das Wägeröhrchen samt Wattepfropf im Versuchsbeginn gut getrocknet und gewogen, und wägt man am Ende des Versuches nach gutem Trocknen wieder, so ergibt die Gewichtsdifferenz die Staubmenge, die man gewöhnlich auf einen Kubikmeter umrechnet. Am bequemsten

ist es, die Luft mit einer Wasserluftpumpe durchzuziehen und sie durch eine Gasuhr zu messen. Wo man keine weiteren Hilfsmittel zur Hand hat, ist eine blasebalgartige, aus gasdichtem Stoff hergestellte, etwa 20 l fassende Pumpe mit einem Zweiwegehahn sehr angenehm. Man saugt die Luft in dem Blasebalg durch den Wattepfropf, verschließt, sobald man 20 l angesaugt hat, die Kommunikation mit dem Glasröhrchen, bläst nun bei veränderter Hahnstellung die filtrierte Luft ins Freie, stellt den Hahn wieder um und wiederholt das Spiel so oft, bis zirka 2—400 l angesaugt sind.

Gewöhnlich handelt es sich um eine weitere Analyse des aufgefangenen Staubes, die ja auch, namentlich wenn reichlichere Staubmengen erhalten wurden, keine besonderen Schwierigkeiten besitzt. In andern Fällen wird man sich größere Staubmengen durch Zusammenkehren von reinen Flächen in den betreffenden Arbeitsräumen (oben von Schränken!) zu verschaffen suchen. Die Analyse selbt wird meist keine Schwierigkeiten machen. Durch Verbrennen des Wattefilterchens wird die Menge der anorganischen Staubbestandteile ermittelt. Löst man diesen Rückstand in Salzäure, so läßt sich Calcium, Eisen u. s. f. bestimmen. Lägen Gemische von Eisen- und Steinstaub oder Eisen- und Kohlenstaub vor, so würde es meist am einfachsten sein, den Gesamtrückstand zu bestimmen. Organische Staubsorten, wie Baumwollstaub, Wollstaub, Holzstaub werden meist nicht mit anorganischem Staub in größeren Mengen vermischt sein, so das eine einfache Bestimmung der Gewichtszunahme des Filters das Gewicht dieser organischen Stoffe angibt. Man könnte aber auch Glaswollfilter nehmen und den Kohlenstoff durch Elementaranalysen bestimmen.

31. Rauch und Ruß.

Direkte quantitative Rußbestimmungen in gewöhnlicher Luft sind bisher nicht gemacht worden. Man müßte offenbar sehr große Luftmengen durch Filter aus anorganischem Material saugen, etwa aus Glaswolle, und dann eine Kohlenstoffbestimmung nach den Regeln der organischen Elementaranalyse folgen lassen. Zwei Methoden zur Orientierung über den Rußgehalt sind ausgearbeitet worden.

L. Heim (Arch. f. Hyg. **26**) hat mit Wasser gefüllte Schalen aufgestellt, den Ruß unter Ausschluß von Sandkörnchen und hineingefallenen Insekten auf Filtern gesammelt und die Filter nachher gewogen. Die Methode kann kolorimetrisch (durch Betrachtung der Schwärzung der Filter) einigermaßen kontrolliert werden. Auch wäre es wohl zu versuchen, die Rußmengen auch auf Asbestfiltern zu sammeln und eine Kohlenstoffbestimmung darin zu machen, da, wie Heim angibt und im

Original nachzusehen ist, seine Methode doch noch allerlei schwer zu beseitigende Schwierigkeiten darbietet. — Auch der Rußgehalt des Schnees könnte unter ähnlichen Verhältnissen studiert werden, wobei natürlich die Lage der umgebenden Kamine, die Windrichtung und die Zeit, die nach dem Schneefall vergangen ist, zu berücksichtigen wäre. Die Angaben wären besser auf eine Flächeneinheit, etwa auf den qm, als wie auf eine bestimmte Schneemenge zu beziehen, da der Ruß ja meist ganz oberflächlich liegt und durch 5 cm starkes Abkratzen wohl aller Ruß gewonnen wird, der seit einem kürzlichen Schneefall niederfiel.

Um Rußbestimmungen im Schornsteinrauch auszuführen, empfiehlt P. Fritzsche als einfache Methode die folgende: Man stopft ein 150 mm langes, 10 mm weites Rohr mit 2 g lockerer Zellulose (Nitrierzellulose) aus und verbindet dasselbe am einen Ende mit einem Ansatzrohr, das durch ein Loch in den Schornstein geführt wird, mit dem anderen Ende mit einem Aspirator und saugt 10—20 l Rauchgase durch den Zylinder. Die Hauptmasse des Rußes liegt auf dem Anfang der Zellulosefüllung; diese schwarze Partie bringt man zuerst in eine weithalsige Stöpselflasche von 300 ccm Inhalt; mit dem Zelluloserest wischt man Hauptrohr und Ansatzrohr mit Hilfe eines Putzstockes sauber. Die Watte gibt man nebst 200 ccm Wasser in den Kolben und zerschüttelt die ganze Masse zu einem grauen Brei, der in ein 40—50 mm weites Proberohr gefüllt wird. In ähnliche Röhren bringt man je 2 g Zellulose und 5—30 mg Ruß mit 200 ccm Wasser gut geschüttelt. Man kann sich darnach auch aus schwarzen Papierscheiben eine bleibende Skala herstellen (Zsch. anal. Chemie 1898, S. 92).

Eine andere Methode, die sich aber bisher mehr als qualitativ, als als quantitativ qualifizierte, aber interessante Vergleichswerte liefert, hat Rubner angegeben (Hygien. Rundschau 1900, S. 257). Er zeigte, daß sich ein kreisförmiges Stück Filtrierpapier vom Durchmesser von 2 cm, das man in einen Metallrahmen spannt und durch das man 2—4000 Liter Luft durchsaugt, in charakteristischer Weise um so stärker verfärbt, je größer der Rußgehalt der Luft ist. Selbst durch einen Wattepfropf filtrierte Luft gibt noch eine Spur Verfärbung des Papiers[1]).

Petroleumlampen, Argandbrenner, Stearinkerzen produzieren gegenüber dem Auerbrenner leicht nachweisbare, nicht unerhebliche Rußmengen.

---

[1]) Diese Methode wird seit vielen Jahren in den Gasfabriken zur Schätzung des nach der Reinigung im Leuchtgase verbliebenen Teers angewendet (G. L.). Mabery (Journ. of the Am. chem. Soc. 17, 105) saugt große Luftmengen durch eine teilweise mit ausgeglühtem Asbest gefüllte Verbrennungsröhre und bestimmt CO_2. Ruß besteht aber nicht allein aus C, also werden die Werte zu klein. Er fand 1,5—39,9 mg Ruß pro 1 cbm Luft.

32. Tabakrauch.

Die Untersuchung von Tabakrauch gehört zwar nicht eigentlich zur Luftuntersuchung. Es mögen aber doch aus der neuen Arbeit von Pontag[1]) wenigstens folgende Andeutungen erwünscht sein. Ich habe seine Angaben nachgeprüft und, soweit ich bisher urteilen kann, brauchbar gefunden.

Von den Bestandteilen des Zigarrenrauchs haben namentlich Interesse: Nikotin, Pyridin, Ammoniak, Kohlenoxyd und Cyanwasserstoff. Pontag leitet den Rauch der durch einen Aspirator verrauchten Zigaretten zunächst nach Thoms durch 2 Flaschen mit 10-proz. Natronlauge, dann durch 3 mit 10-proz. Schwefelsäure. Aus dem vereinigten Inhalt der Gefäße mit Natronlauge wurden die basischen Körper im Wasserdampfstrom abdestilliert. Der Rückstand im Destillationskolben wurde mit Äther ausgeschüttelt, um harzige Verbrennungsprodukte zu entfernen, und dann unter Abkühlung langsam mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die Blausäure wurde jetzt abdestilliert, in schwacher Kalilauge aufgefangen und zur Bestimmung in Berlinerblau verwandelt. 50 g Tabak lieferten zwischen 12 und 4,5 mg Berlinerblau oder, da 858,8 g Berlinerblau 485,6 g Blausäure entsprechen, etwa 5 — 2 mg Blausäure.

Die alkalischen Destillate der vereinigten Vorlagen 1 und 2 wurden nun mit den Vorlagen 3, 4 und 5 vereinigt, nachdem die letzteren mit Äther ausgeschüttelt waren. Die vereinigte Masse wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen Nikotin, Pyridin und Ammoniak in eine mit Essigsäure gefüllte Vorlage übergetrieben, deren Inhalt wieder im Wasserdampfstrom destilliert wurde. Aus essigsaurer Lösung geht nur neben Essigsäure Pyridin und seine Homologen in das Destillat über, keine Spur von essigsaurem Nikotin und essigsaurem Ammoniak. Zunächst wird nun das Destillat, das aus überschüssiger Essigsäure und essigsaurem Pyridin besteht, alkalisch gemacht und das Pyridin abdestilliert. Das Destillat wird auf 500 ccm verdünnt, und je 100 ccm davon werden mit Methylorange versetzt und mit $^1/_{10}$ N.-Säure titriert. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Säure = 7,9 mg Pyridin. (Verbrauch a ccm.)

Der Kolbeninhalt, der essigsaures Nikotin und Ammoniak enthält, wird nun mit Natronlauge destilliert und das Destillat in kaltem Wasser aufgefangen. Man destilliert, bis einige Tropfen des Destillats nach Ansäuern mit Schwefelsäure keine Fällung mehr mit Kalium-Wismut-

[1]) Pontag, Zsch. f. Unters. der Nahrungs- u. Genußmittel VI, 646; 1903. Daselbst Literatur.

Jodid geben; hierauf wurden von dem auf 1 Liter aufgefüllten Destillat 200 ccm zur Bestimmung von Nikotin + Ammoniak mit Rosolsäure versetzt und mit $^1/_{10}$ N.-Säure titriert. (Verbrauch b ccm.)

In einer anderen Partie von 200 ccm wurde nach Ansäuerung mit Schwefelsäure das Nikotin mit Kalium-Wismut-Jodid gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, noch feucht in einen Glaszylinder gebracht, mit 20 ccm 15-proz. Natronlauge versetzt und mit 100 ccm eines Gemisches gleicher Volumina Äther und Petroläther ausgeschüttelt. Nach längerem Stehen wurden 50 ccm des Gemisches abfiltriert und das darin enthaltene Nikotin nach dem Verfahren von C. Keller unter Verwendung von Jodeosin als Indikator mit $^1/_{10}$ N.-Säure titriert. (Verbrauch c ccm.)

Es sind dann im Gesamtdestillat vorhanden:

5 . c . 16,2 mg Nikotin,
5 . a . 7,9 mg Pyridin,
5 . (b — c) . 1,7 mg Ammoniak.

100 g Tabak lieferten im Rauch etwa 1,16 g Nikotin, 0,36 g Ammoniak, 0,15 g Pyridin; es gingen etwa 50 Proz. des Nikotins des Tabaks in den Rauch über und 22 Proz. blieben im Mundstück. — Versuche, die ich mit Herrn Franz Schmitt in neuester Zeit nach ähnlicher Methode anstellte (wir ließen die Ätherausschüttelung der sauren Auszüge meist weg), ergaben bei immer größerer Vervollkommnung der Methode (namentlich 5 saure Waschflaschen) etwa 88 Proz. des Nikotins im Rauch, wobei die Zigaretten ganz aufgeraucht wurden.

Die Kohlenoxydbestimmung, die Pontag im Rauche anwandte, ist oben beschrieben. 100 g Tabak lieferten etwa 4124 ccm. Oder 1 Zigarette lieferte Rauch mit 5 mg Nikotin, 1,5 mg Ammoniak, 0,7 mg Pyridin, 0,03 mg Blausäure und 18 ccm Kohlenoxyd.

33. Zur Beurteilung der in der Luft nachgewiesenen Gase.

Es mag für manche Leser nicht unerwünscht sein, ein Wort über die hygienische Beurteilung der gefundenen Gase zu hören. Ich beschränke mich darauf, in Form einer kurzen Tabelle Angaben zu machen, soweit solche in der Literatur bisher vorliegen. Namentlich im Archiv für Hygiene findet sich eine große Anzahl von Arbeiten über diesen Gegenstand, auf die ich im übrigen verweisen muß. Eine Reihe der Angaben von mir und meinen Schülern ist bisher nicht oder nur in Form von Dissertationen veröffentlicht. Die Zahlen sind durch Versuche mit Katzen gewonnen; für eine große Anzahl derselben sind die Angaben der Rubrik 3 und 4 auch am Menschen kontrolliert.

Angegeben teils in Volumpromille, teils in mg pro 1 Liter	rasch tötend	Konzentrationen, die in ½—1 Stunde lebensgefährliche Erkrankungen bedingen	Konzentrationen, die noch ½—1 Stunde ohne schwerere Störungen zu ertragen sind	Konzentrationen, die bei mehrstündiger Einwirkung nur minimale Symptome bedingen	Autor und Publikationsort
	1	2	3	4	
Salzsäuregas		1,5—2‰	0,05 bis höchstens 0,1‰	0,01‰	K. B. Lehmann, Arch. Hyg. **5**; Matt, Diss., Würzburg 1889.
Schweflige Säure . .		0,4—0,5‰	0,05‰	0,02—0,03‰	Ogata, Arch. Hyg.; K. B. Lehmann, Arch. Hyg. **19**.
Blausäure	ca. 0,3‰	0,12—0,15‰	0,05—0,06‰	0,02—0,04‰	K. B. Lehmann und Wagschal (Dissertation).
Kohlensäure	30%	ca. 60—80‰	40—60‰	20—30‰	Emmerich, Friedländer und Herter, Zsch. physiolog. Chem. II.
Ammoniak		2,5—4,5‰	0,3‰	0,1‰	K. B. Lehmann, Arch. Hyg. **5** u. **34**.
Chlor und Brom . .	ca. 1‰	0,04—0,06‰	0,004‰	0,001‰	K. B. Lehmann, Arch. Hyg. **7**; Matt. l. c.
Jod		—	0,003‰	0,0005—0,001‰	Matt. l. c.
Phosphortrichlorid . .	3,5 mg	0,3—0,5 mg	0,01—0,02 mg	0,004 mg	K. B. Lehmann und Butjagin, Arch. Hyg. **14**.
Phosphorwasserstoff .		0,4—0,6‰	0,1—0,2‰	[1]	K. B. Lehmann und Yokote, Arch. Hyg. **14**.
Schwefelwasserstoff .	1—2‰	0,5—0,7‰	0,2—0,3‰	0,1—0,15‰	K. B. Lehmann, Arch. Hyg. **14**.
Benzin			15—25 mg	5—10 mg	
Benzol			10—15 mg	ca. 5 mg	
Schwefelkohlenstoff .		10—12 mg	2—3 mg	1—1,2 mg	K. B. Lehmann, Arch. Hyg. **14**.
Tetrachlorkohlenstoff .	300—400	ca. 150—200 mg in 1 l	ca. 25—40 mg in 1 l	ca. 10 mg	K. B. Lehmann und Behr. (Dissertation.)
Chloroform	300—400	70	25—30 mg	ca. 10 mg	K. B. Lehmann und Behr. (Dissertation.)
Kohlenoxyd		2—3‰	0,5—1,0‰	0,2‰	Max Gruber, Arch. Hyg. **2**.
Anilin und Toluidin .			0,4—0,6 mg [2]	0,1—0,25 mg	K. B. Lehmann und Flögel. (Dissertation.)
Nitrobenzol			1,0 mg [3]	0,2—0,4 mg	K. B. Lehmann und Zieger. (Dissertation.)

[1]) Schon der Aufenthalt bei 0,025‰ einige Tage nacheinander täglich für ca. 6 Stunden genügte, um die Tiere sicher zu töten.
[2]) Dosen über 0,8 mg pro Liter töten Katzen meist, wenn Versuchsdauer über 5 Stunden. Toluidin ist etwas weniger giftig.
[3]) Nitrobenzol läßt sich nicht in größeren Dosen als etwa 1,0 in die Luft bringen; es wirkt niemals schwer giftig beim Einatmen.

Daß die Konzentrationen der Rubrik 4 auch bei langdauernder Einwirkung unwirksam sind, ist für die meisten Gase wahrscheinlich, bleibt aber für Einzelfälle noch zu untersuchen. Zu den Angaben der Rubrik 4 ist weiter zu bemerken, daß nach meinen Erfahrungen der Mensch ohne Schaden etwa 3—4 mal größere SO_2-Dosen vertragen lernt, als er am Anfang vertrug (Arch. Hyg. **18**); auch an Tieren habe ich für Ammoniak und Chlor Ähnliches konstatiert — nicht dagegen für Schwefelwasserstoff (Arch. Hyg. **34**).

Einige Anhaltspunkte für die Schädlichkeit gewisser Gase für Pflanzen bieten folgende nach H. Wislicenus (Zsch. angew. Chem. 1901 S. 689 ff. gemachte Angaben:

Schweflige Säure schadet nicht mehr bei 0,000 01—0,0001‰, dagegen ist von 0,0002 schon ein deutlicher Nachteil bei einjähriger Einwirkung zu verspüren, 0,001 schadet in Wochen, 0,01‰ tötet in wenigen Tagen.

Kohlensäure: 1% stört etwas, 5% lebhafter.

Kohlenoxyd: Erst 10% bringen akute Schädigungen hervor.

Ruß schadet sehr wenig.

Folgende Säuren schaden bei akuter Einwirkung in folgender aufsteigender Reihenfolge: HCl, SO_2, H_2SO_4, Cl_2, HF, SiF_4 und H_2SiF_6.

Von H_2SiF_6 schädigt eine $^1/_{200}$ N.-Lösung Fichte und Tanne bereits nach 17 maliger Bestäubung in wenigen Tagen äußerst heftig.

Über die Zusammensetzung von Rauchgasen giebt H. Wislicenus unter anderem an (die Zahlen bedeuten Volumprozente):

	Steinkohlenrauch		Röstgase der Pyritöfen	Abgase der Säurefabriken Halsbrücke	Abgase von Ringziegelöfen	Lokomotivrauch
	Dampfkesselfeuerung	Hausfeuerung				
Stickstoff .	77·4	79·5	81		68·4	49·4
Sauerstoff .	10·1	8·0	10		9·0	6·3
Kohlensäure	8·7	12·5		2·5	7·8	5·4
Wasser . .	4·7				15·7	40·9
$SO_2 + SO_3$.	0·063	0·04	8·5[3])	0·26	0·074	0·04[1])
Salzsäure .	0·005				0·023[2])	0·004

Abgase von Gasfabriken mit Sulfatbetrieb enthielten beim Anheizen 0,089, beim Schmelzen 0,443 Proz. $SO_2 + SO_3$.

---

[1]) fast nur H_2SO_4.

[2]) Wo der Boden chloridarm ist, fehlen größere HCl-Mengen.

[3]) „genutzt" (also wohl Austrittsgase aus den Kammern) sind 0,45 Proz. $SO_2 + SO_3$.

Folgende Tabelle gibt einige Anhaltspunkte über Staubgehalt nach den Versuchen von Hesse (Dinglers polytechn. Journal 1881) und C. Arens (Arch. f. Hygiene 21). Über die mikroskopische Untersuchung des Staubs vergleiche Wegmann (Arch. f. Hygiene 21).

Es enthielt ein Kubikmeter Luft:

Studierzimmer	0 mg
Wohn- und Kinderzimmer	1,6
Laboratorium	1,4
Bildhauerei (Werkstätte halb im Freien)	8,7
Kunstwollfabrik (Reißraum)	7,0
- (Schneideraum)	20,0
Sägewerk	15—17,0
Mühlen	4,4; 22; 28; 47
Eisengießerei: I. Versuch, Arbeit beginnt erst	1,5
II. Versuch, wenig Arbeiter	12,0
III. Versuch, Putzraum	71,7
Schnupftabakfabrik	16—72
Filzschuhfabrik	175
Zementfabrik: a) Während der Arbeit	224
b) Arbeitspause	130

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Anleitung zur chemisch-technischen Analyse.

Für den Gebrauch an Unterrichts-Laboratorien

bearbeitet von

Prof. F. Ulzer und **Dr. A. Fraenkel**

Leiter der Versuchsstation — Assistent

am k. k. technolog. Gewerbe-Museum in Wien.

Mit Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 5,—.

Physikalisch-chemische Tabellen

von

Dr. Hans Landolt, und **Dr. Richard Börnstein,**

Professor an der Universität Berlin, Direktor des II. Chemischen Instituts — Professor der Physik an der Landwirtschaftl. Hochschule zu Berlin.

Herausgegeben unter Mitwirkung der Herren

Barus, Blaschke, Heilborn, Kayser, Less, Löwenherz, Marckwald, Neumayer, Rimbach, Scheel, Schönrock, Schütt, H. Traube, W. Traube, Weinstein.

Zweite, stark vermehrte Auflage. — In Moleskin gebunden Preis M. 24,—.

Die physikalischen und chemischen Methoden der

quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen.

Von **Dr. Wilhelm Vaubel,**

Privatdozent an der technischen Hochschule zu Darmstadt.

Zwei Bände.

Mit Textfiguren. — Preis M. 24,—; in Leinwand gebunden M. 26,40.

Lehrbuch der theoretischen Chemie.

Von **Dr. Wilhelm Vaubel,**

Privatdozent an der technischen Hochschule zu Darmstadt.

Zwei Bände.

Mit Textfiguren und 2 lithogr. Tafeln. — Preis M. 32,—; in Leinwand gebunden M. 35,—.

Anleitung zur quantitativen

Bestimmung der organischen Atomgruppen.

Von **Dr. Hans Meyer,**

Professor, Privatdozent an der deutschen Universität in Prag.

Zweite, vermehrte und umgearbeitete Auflage.

Mit Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 5,—.

Analyse und Konstitutionsermittelung organischer Verbindungen.

Von **Dr. Hans Meyer,**

Privatdozent an der deutschen Universität in Prag.

Mit 164 Textfiguren. — Preis M. 16,—; in Leinwand gebunden M. 18,—.

Der Betriebschemiker.

Ein Hilfsbuch für die Praxis des chemischen Fabrikbetriebes.

Von **Dr. Richard Dierbach,** Fabrikdirektor.

Mit 117 Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins Deutscher Chemiker.

Begründet von **Prof. Dr. Ferdinand Fischer,** Göttingen.

Im Auftrage des Vereins Deutscher Chemiker herausgegeb. von **Prof. Dr. B. Rassow.**

Erscheint wöchentlich.

Preis für den Jahrgang M. 20,—; für das Ausland zuzüglich Porto.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Analyse der Fette und Wachsarten.

Von **Dr. Rudolf Benedikt,**
weil. Professor an der K. K. Technischen Hochschule in Wien.
Vierte, erweiterte Auflage bearbeitet von **Ferdinand Ulzer,**
K. K. Professor und Leiter der Versuchsanstalt für chemische Gewerbe am K. K. Technologischen Gewerbemuseum in Wien.
Mit 65 Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 18,—.

Die Jodzahl der Fette und Wachsarten.

Von **Dr. Moritz Kitt,**
Professor an der Handelsakademie in Olmütz,
ständig beeideter Sachverständiger für Chemie beim K. K. Kreisgerichte Olmütz.
Preis M. 2,40.

Taschenbuch für die Mineralöl-Industrie.

Von **Dr. S. Aisinman.**
Mit 50 Textfiguren. — In Leder geb. Preis M. 7,—.

Die Fabrikation der Bleichmaterialien.

Von **Viktor Hölbling,**
K. K. Ober-Kommissär und ständiges Mitglied des K. K. Patentamtes, Honorardozent am K. K. Technologischen Gewerbemuseum und an der Exportakademie des K. K. Österr. Handelsmuseums in Wien.
Mit 240 Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

Taschenbuch für die
Soda-, Pottasche- und Ammoniak-Fabrikation.

Herausgegeben von **Dr. G. Lunge,**
Professor der techn. Chemie am Eidgen. Polytechnikum in Zürich.
Dritte, umgearbeitete Auflage.
Mit 18 Textfiguren. — In Leder gebunden Preis M. 7,—.

Technologie der Holzverkohlung

und der
Fabrikation von Essigsäure, Aceton, Methylalkohol und sonstiger Holzdestillate.
Von **M. Klar,**
Ingenieur-Chemiker der Firma F. H. Meyer, Hannover-Hainholz,
Vorstand der Abteilung für Einrichtung von Fabrikanlagen der chemischen Industrie.
Mit 27 Textfiguren. — Preis M. 7,—.

Leitfaden für Zuckerfabrikchemiker

zur Untersuchung der i. d. Zuckerfabrikation vorkommenden Produkte u. Hilfsstoffe.
Von **Dr. E. Preuss,**
Chemiker des Dr. C. Scheiblerschen Laboratoriums (R. Fiebig) in Berlin.
Mit 33 Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 4,—.

Fortschritte der Teerfarbenfabrikation

und verwandter Industriezweige.
An der Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen Deutschen Reichs-Patente dargestellt
von **Dr. P. Friedländer,**
Vorstand der chemischen Abteilung des K. K. Technolog. Gewerbemuseums in Wien.
Teil I: 1877-87 M. 40,—; II: 1887-90 M. 24,—; III: 1891-94 M. 40,—; IV: 1894-97 M. 50,—; V: 1897-1900 M. 40,—; VI: 1900-1902 M. 50,—.

Chemiker-Kalender.

Ein Hilfsbuch f. Chemiker, Physiker, Mineralogen, Industrielle, Pharmazeut., Hüttenmänner etc.
Von **Dr. Rudolf Biedermann.**
In zwei Teilen. I. Teil in Leinwandband. — II. Teil (Beilage) geheftet. Preis zus. M. 4,—.
I. Teil in Lederband. — II. Teil (Beilage) geheftet. Preis zus. M. 4.50.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Chemie der seltenen Erden.

Von **Dr. J. Herzfeld** und **Dr. O. Korn.**

Preis M. 5,—.

Chemie der organischen Farbstoffe.

Von **Dr. R. Nietzki,**

Professor an der Universität zu Basel.

Vierte, vermehrte Auflage. — In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

Tabellarische Übersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe

und ihre Anwendung in Färberei und Zeugdruck.

Von **Dr. Adolf Lehne,**

Regierungsrat im Kaiserl. Patentamt, Herausgeber der Färber-Zeitung.

Mit Ausfärbungen jedes einzelnen Farbstoffes und Zeugdruckmustern.

Broschiert in 6 Lieferungen Preis M. 36,—; elegant in Halbleder gebunden M. 40,—.

Ergänzungsband 1899: Brosch. in 4 Lieferungen Preis M. 21,—; eleg. i. Halbleder geb. M. 25,—.

Taschenbuch für die Färberei und Farbenfabrikation.

Unter Mitwirkung von **H. Surbeck,** dipl. Chemiker

herausgegeben von **Dr. R. Gnehm,**

Professor der techn. Chemie am Eidgen. Polytechnikum in Zürich.

Mit Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 4,—.

Färbereichemische Untersuchungen.

Anleitung zur Untersuchung, Bewertung und Anwendung der wichtigsten Färberei-, Druckerei-, Bleicherei- und Appretur-Artikel.

Von **Dr. Paul Heermann.**

Mit Abbildungen auf zwei Tafeln. — In Leinwand gebunden Preis M. 4,—.

Koloristische und textilchemische Untersuchungen.

Von **Dr. Paul Heermann.**

Mit 9 Textfiguren und 3 Tafeln. — In Leinwand gebunden Preis M. 10,—.

Anilinschwarz

und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck.

Von

Dr. E. Noelting, und **Dr. A. Lehne,**

Direktor der Chemieschule in Mülhausen i. E. Regierungsrat, Herausgeber der Färber-Zeitung.

Mit 11 Textfiguren und 32 Zeugdruckmustern und Ausfärbungen auf 4 Tafeln.

In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

Die künstliche Seide.

Ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung.

Unter besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur

bearbeitet von **Dr. Karl Süvern.**

Mit 25 Textfiguren u. 2 Musterbeilagen. — In Leinw. geb. Preis M. 7,—.

Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

Von **Dr. Alexander Classen,**

Geh. Regierungsrat, Professor für Elektrochemie u. anorgan. Chemie a. d. K. T. Hochschule, Aachen.

Vierte, umgearbeitete Auflage.

Unt. Mitwirk. v. Dr. Walther Löb, Privatdoz. d. Elektrochemie a. d. K. T. Hochschule, Aachen.

Mit 74 Textfiguren und 6 Tafeln. — Preis M. 8,—.

Färber-Zeitung.

Zeitschrift für Färberei, Zeugdruck und den gesamten Farbenverbrauch.

Unter Mitwirkung von Dr. Heinrich Lange, Leiter der Königl. Färberei- und Appreturschule in Crefeld.

Herausgegeben von **Dr. Adolf Lehne.**

Preis für den Jahrgang von 24 Heften mit Mustern M. 16,—; für das Ausland M. 18,40.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Das Wasser,

seine Verwendung, Reinigung und Beurteilung
mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer und der Flußverunreinigung.
Von **Dr. Ferdinand Fischer,**
Professor an der Universität Göttingen.
Dritte, umgearbeitete Auflage.
Mit Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 12,—.

Die Untersuchung des Wassers.

Ein Leitfaden zum Gebrauche im Laboratorium für Ärzte, Apotheker und Studierende
von **Dr. W. Ohlmüller,**
Regierungsrat und Mitglied des Kaiserlichen Gesundheitsamtes.
Zweite, durchgesehene Auflage.
Mit 75 Textfiguren und einer Lichtdrucktafel. — In Leinwand gebunden Preis M. 5,—.

Mikroskopische Wasseranalyse.

Anleitung zur Untersuchung des Wassers
mit besonderer Berücksichtigung von Trink- und Abwasser.
Von **Dr. C. Mez,**
Professor an der Universität zu Breslau.
Mit 8 lithogr. Tafeln und Textfiguren. — Preis M. 20,—; in Leinw. geb. M. 21,60.

Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines.

Unter Zugrundelegung der amtlichen, vom Bundesrate erlassenen
„Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines"
bearbeitet von **Dr. Karl Windisch,**
Ständigem Hilfsarbeiter im Kaiserlichen Gesundheitsamte, Privatdozenten a. d. Universität Berlin.
Mit 33 Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 7.—.

Die Wirkungsweise der Rektifizier- und Destillier-Apparate

mit Hülfe einfacher mathematischer Betrachtungen dargestellt
von **E. Hausbrand,**
Oberingenieur der Firma C. Heckmann in Berlin.
Zweite Auflage.
Mit 18 Fig. i. Text u. a. 13 Tafeln nebst 19 Tabellen. — Preis M. 5,—; in Leinw. gebund. M. 6,—.

Verdampfen, Kondensieren und Kühlen.

Erklärungen, Formeln und Tabellen für den praktischen Gebrauch.
Von **E. Hausbrand,**
Oberingenieur der Firma C. Heckmann in Berlin.
Dritte, durchgesehene Auflage.
Mit 21 Textfiguren und 76 Tabellen. — In Leinwand gebunden Preis M. 9,—.

Das Trocknen mit Luft und Dampf.

Erklärungen, Formeln und Tabellen für den praktischen Gebrauch.
Von **E. Hausbrand,**
Oberingenieur der Firma C. Heckmann in Berlin.
Zweite, vermehrte Auflage.
Mit Textfiguren und zwei lithograph. Tafeln. — In Leinwand gebunden Preis M. 4.—.

Handbuch der Seifenfabrikation.

Unter Mitwirkung von L. Borchert, F. Eichbaum, Dr. R. Hirsch, Dr. B. Kühn, H. Liebe, G. Noack, G. Weber, Th. Weichold und anderen Fachmännern
herausgegeben von **Dr. C. Deite.**
In zwei Bänden.

Erster Band:
Hausseifen u. Textilseifen.
Zweite Auflage.
Mit zahlreichen in den Text gedr. Holzschnitten.
Preis M. 10,—; in Leinwand gebunden M. 11,20.

Zweiter Band:
Toilettseifen, medizinische Seifen, Seifenpulver und andere Spezialitäten.
Zweite Auflage.
Mit zahlreichen in den Text gedr. Holzschnitten.
Preis M. 8,—; in Leinwand gebunden M. 9,20.

Jeder Band ist einzeln käuflich.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel.

Von **Dr. J. König,**
Geh. Reg.-Rat, o. Prof. an der Kgl. Universität und Vorsteher der agric.-chem. Versuchsstation Münster i. W.

Vierte, verbesserte Auflage. — In drei Bänden.

— Erster Band: —

Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel.

Bearbeitet von **Dr. A. Bömer,**
Privatdozent an der Kgl. Universität und Abteilungsvorsteher der agric.-chem. Versuchsstation Münster i. W.

Mit Textfiguren. — In Halbleder gebunden Preis M. 36,—.

— Zweiter Band. —

Die menschlichen Nahrungs- und Genußmittel,

ihre Herstellung, Zusammensetzung und Beschaffenheit, nebst einem Abriß über die Ernährungslehre.

Von **Dr. J. König,**
Geh. Reg.-Rat, o. Prof an der Kgl. Universität und Vorsteher der agric.-chem. Versuchsstation in Münster i. W.

Mit Textfiguren. — In Halbleder gebunden Preis M. 32,—,

Der dritte Band „Die Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, Nachweis der Verfälschungen etc." befindet sich in Vorbereitung.

Prozentige Zusammensetzung
und
Nährgeldwert der menschlichen Nahrungsmittel
nebst Ausnützungsgröße derselben und Kostsätzen.

Graphisch dargestellt von
Dr. J. König,
Geh. Reg.-Rat, o. Prof. a. d. Universität und Vorstand der landw. Versuchsstation Münster i. W.

Achte, neu umgearbeitete Auflage.
Preis M. 1,20.

Die Verunreinigung der Gewässer
deren schädliche Folgen sowie die Reinigung von Trink- und Schmutzwasser.

Mit dem Ehrenpreis Sr. Majestät des Königs Albert von Sachsen gekrönte Arbeit
von **Dr. J. König,**
Geh. Reg.-Rat, o. Prof. a. d. Kgl. Akademie u. Vorsteher d. agrikult.-chem. Versuchsstat. in Münster i. W.

Zweite, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage.
Zwei Bände.
Mit 156 Textfiguren u. 7 lithogr. Tafeln. — Preis M. 26,—; in zwei Leinwandbände geb. M. 28,40.

Hilfsbuch für Nahrungsmittel-Chemiker
zum Gebrauch im Laboratorium.

Für die Arbeiten der Nahrungsmittelkontrolle, der gerichtlichen Chemie und anderer Zweige der öffentlichen Chemie verfaßt von
Dr. A. Bujard und **Dr. Ed. Baier.**

Zweite, umgearbeitete Auflage.
Mit Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 10,—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.